

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
(mention Sciences)

par

Bénédicte CHARLES-MESSANCE

*Licenciée ès-Sciences Physiques
Assistante à la Faculté des Sciences*

**PREMIERE THESE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ARSÉNIATES DE COBALT
ET DE NICKEL.**

DEUXIÈME THESE : PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 12 Février 1963, devant la Commission d'Examen

Président . : M. M. NICLAUSE

Examineurs : { MM. A. HEROLD
J. BASTICK

M. H. GUERIN

THÈSES



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(mention Sciences)

par

Bénédicte CHARLES-MESSANCE

Licenciée ès-Sciences Physiques

Assistante à la Faculté des Sciences

**PREMIERE THESE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ARSÉNIATES DE COBALT
ET DE NICKEL.**

DEUXIÈME THESE : PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 12 Février 1963, devant la Commission d'Examen

Président . : M. M. NICLAUSE

Examineurs : { MM. A. HEROLD
J. BASTICK

M. H. GUERIN

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(mention Sciences)

par

Bénédict C. MESSANCE



PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ARSÉNATES DE COBALT
ET DE NICKEL.

DEUXIÈME THÈSE : PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenue le 12 février 1963, devant la Commission d'Examen

Président : M. M. NICLAUSE

Examinateurs : MM. A. HEROLD
J. BASTIK

M. H. GUERIN

Doyen : M. ROUBAULT

1^o Assesseur : M. AUBRY

2^o Assesseur : M. VEILLET

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION.

Professeurs honoraires : MM. GUTTON - CROZE - RAYBAUD -
LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT -
DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - de MALLEMANN - LONGCHAMBON -
LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE -
GUERIN - CHEVALLIER -.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX - LIENHART -.

PROFESSEURS

MM.

URION	Chimie Biologique	HILLY	Géologie
DELSARTE	Analyse supérieure	LE GOFF	Génie chimique
ROUBAULT	Géologie	CHAPON	Chimie biologique
VEILLET	Biologie animale	HEROLD	Chimie industrielle
ECHEVIN	Botanique	SCHWARTZ	Exploit. minière
BARRIOL	Chimie théorique	GAYET	Physiologie
BIZETTE	Physique	MANGENOT	Phytopathologie
GUILLIEN	Electronique	MALAPRADE	Chimie
GIBERT	Chimie physique	HADNI	Physique
HERVE	Calcul dif. et intég.	DELAMARE DEBOUTTEVILLE	Zoologie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	BONVALET	Mécanique physique
DAVID	Chimie organique	Mme ROIZEN	Physique
BOLFA	Minéralogie	KERN	Minéralogie
NICLAUSE	Chimie	BASTICK	Chimie
FAIVRE	Physique appliquée	DUCHAUFOR	Pédologie
AUBRY	Chimie minérale	NEEL	Chimie Ind. organique
DUVAL	Chimie	GARNIER	Agronomie
COPPENS	Radiogéologie	WEPPE	Minéralogie appliquée
FRUHLING	Physique	BERNARD	Géologie appliquée
SUHNER	Physique expérimentale		

MAITRES DE CONFERENCES

MM.

WERNER	Botanique	Mme BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)
REGNIER	Physico-chimie	GUDEFIN	Physique
CONDE	Zoologie	HORN	Physique
GOSSE	Génie chimique	CERF	Mathématiques générales
CHAMPIER	Physique	FRENTZ	Biologie animale
GAY	Chimie biologique	Mme HERVE	Math. (propédeutiques)
ROCCI	Géologie	AUROUZE	Géologie
VUILLAUME	Psychophysiologie	FELDEN	Physique M.P.C. (Epinal)
PLAN	Mécanique physique	MARI	Chimie (ISIN)
		LAFON	Physique (ISIN)
		N.....	Physique théor. et nucl.

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM.

EYMARD	Math. (propédeutique)	DEVIOT	Physique du solide
DANYSZ	Mécanique physique (ISIN)	DEPAIX	Mathématiques

Secrétaire Principal : M. CARON

A MES PARENTS,

Témoignage de profonde affection.

A MON MAITRE,
Monsieur H. GUERIN,
Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS

A Monsieur le Professeur J. BASTICK,
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure
des Industries Chimiques.

Hommage respectueux.

A V A N T P R O P O S

=====

Le travail que nous présentons nous a été proposé par Monsieur le Professeur H. GUERIN, alors titulaire de la Chaire de Chimie Minérale Industrielle de la Faculté des Sciences de Nancy. Il a été effectué en grande partie, dans son laboratoire.

Nous le prions de trouver ici l'expression de nos sentiments de vive gratitude pour l'extrême bienveillance avec laquelle il nous a dispensé son enseignement, initié à la recherche, guidé dans notre travail qu'il a continué à suivre après sa nomination à la Faculté des Sciences de Paris.

A son départ, Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, a bien voulu nous accueillir dans son laboratoire et diriger notre travail. Nous l'assurons de notre profonde reconnaissance pour les conseils et encouragements qu'il nous a prodigués.

Nous remercions vivement Madame M. BASTICK, Maître de Conférences, de l'aide précieuse qu'elle nous a donnée, nous faisant bénéficier de toute sa compétence et de son expérience.

Nous remercions également Monsieur le Professeur FAIVRE et Monsieur le Professeur CHEVALIER qui ont eu l'obligeance de réaliser les spectres de rayons X et les microphotographies.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur NICLAUSE et à Monsieur le Professeur HEROLD qui ont accepté de faire partie de notre jury d'examen.

Nos remerciements aussi à nos camarades pour l'ambiance amicale qu'ils ont su créer au laboratoire et la sympathie qu'ils nous ont témoignée.

INTRODUCTION
-:-:-:-:-

Dans le cadre des recherches entreprises par Monsieur le Professeur GUERIN sur les arséniates, il a paru intéressant d'étudier les composés du cobalt et du nickel sur lesquels les connaissances étaient encore très succinctes.

Des essais préliminaires sur le sel le plus acide qui ait été isolé - pyrolyse sous vide du biarséniate de nickel (H. GUERIN et J. MASSON, 1955), thermogravimétrie des biarséniates de nickel et de cobalt (H. GUERIN et M. BASTICK, 1957) - avaient permis de caractériser plusieurs arséniates de nickel et de cobalt. Ces travaux demandaient à être complétés par une étude systématique. Il s'agissait d'établir les diagrammes d'équilibre :



à plusieurs températures, de déterminer avec certitude les arséniates susceptibles d'exister, ainsi que leurs domaines de stabilité et d'en déduire leurs préparations et leurs propriétés.

Ces recherches rendues délicates par l'existence d'équilibres métastables, ont cependant permis de caractériser des sels qui n'avaient pas été signalés jusqu'ici.

Après avoir déduit des résultats obtenus, les modes de préparation des divers sels isolés, nous avons cherché à préciser leurs différents hydrates et leur domaine de stabilité en procédant : d'une part à leur pyrolyse sous vide, d'autre part, à leur étude thermogravimétrique.

Le plan de notre exposé sera le suivant :

CHAPITRE I Revue des travaux antérieurs.

CHAPITRE II Méthodes expérimentales

 Méthode des restes, mode de représentation

 Matières premières

 Séparation des phases

 Méthodes analytiques

 Diagrammes de rayons X.

CHAPITRE III Etude des systèmes

$\text{CoO} - \text{As}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ à 60°C et à la température ambiante.

$\text{NiO} - \text{As}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ à 40°C et 60°C .

CHAPITRE IV Préparations et propriétés des arsénates de cobalt et de nickel.

CHAPITRE V Action de la chaleur sur les arsénates caractérisés.

 - Méthodes : - thermogravimétrie

 - pyrogénéation sous vide

 - Deshydratation

 - Pyrolyse.

CONCLUSIONS.

-:-:-:-

CHAPTER I

REVUE DES TRAVAUX ANTERIEURS

Par neutralisation d'une, deux ou trois de ses fonctions acides, l'acide arsénique est susceptible de donner les orthoarséniates mono, bi, tricobalteux et les orthoarséniates mono, bi et trinickeleux de formules :

$M(AsO_4H_2)_2 \cdot nH_2O$; $MAsO_4H \cdot pH_2O$ et $M_3(AsO_4)_2 \cdot qH_2O$ où M représente le métal : Co ou Ni.

Par deshydratation interne, les sels acides conduisent aux méta et pyroarsénates MAs_2O_6 et $\text{M}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

Mais il existe d'autres arsénates plus complexes, difficiles à représenter à l'aide des notions classiques de valence. C'est pourquoi, nous emploierons la notation dualistique : $x\text{MO}$, $y\text{As}_2\text{O}_5$, $z\text{H}_2\text{O}$ pour désigner les différents sels étudiés sans préjuger aucunement de leur structure.

On présentera les divers arsénates signalés en les classant d'après les valeurs croissantes du rapport molaire $\text{MO}/\text{As}_2\text{O}_5$. Un sel est d'autant plus acide que le rapport est plus faible.

L'ORTHOARSENIATE BICOBALTEUX ET LE PYROARSENIATE

L'arséniate de cobalt le plus acide préparé jusqu'alors correspondait à un rapport molaire = 2.

En 1892, C. LEFEVRE avait préparé le pyroarséniate de cobalt $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7$ en dissolvant 6% d'oxyde de cobalt dans du métaarséniate de potassium fondu à basse température. Des lamelles bleues se déposaient après refroidissement. Repris par l'eau le composé devenait violacé.

En 1935, M-J. BURGHELLE avait obtenu l'orthoarséniate bi-cobalteux $\text{CoHAsO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ou $2\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Par action d'une solution sirupeuse d'acide arsénique sur une solution de nitrate de cobalt dans des proportions de 3Co pour 2As, il se formait un composé rose : $2\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ qui dans un courant d'air sec, donnait un sel violet : $2\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

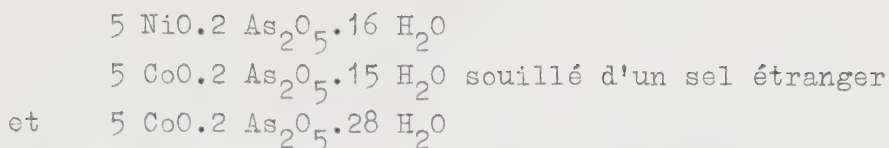
Jusqu'en 1955, aucun arséniate de nickel de ce type n'était connu.

LES BIARSENIATES PENTACOBALTEUX ET PENTANICKELEUX $5\text{MO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ces arséniates de rapport $\text{MO}/\text{As}_2\text{O}_5 = 2,5$ auraient été préparés tous deux par A. COLORIANO (1886) en chauffant en tube scellé à 235°C , la liqueur provenant de l'action d'un excès de solution d'acide arsénique sur du carbonate de cobalt ou de nickel.

Dans le premier cas des aiguilles rose pâle se déposaient. Leur composition correspondait à la formule : $5\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Pour les arséniates de nickel les aiguilles étaient jaune paille ; il se formait en même temps un autre arséniate plus basique, vert pomme, de composition $3\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, séparé du précédent par lévigation. Ces sels auraient également été obtenus par T. EPHRAÏM et C. ROSSETTI (1929). Suivant ces auteurs, ils ne se présenteraient pas en aiguilles mais en petits grains et seraient caractérisés par des états d'hydratation différents.

Par agitation de mélanges d'acide arsénique et de carbonate dans des proportions de 2 ou 1,5 MO pour 1 As_2O_5 , ils auraient obtenu des composés de formule :



LES ORTHOARSENATES TRICOBALTEUX ET TRINICKELEUX



Ces sels existent à l'état naturel. Ce sont respectivement : l'Erythrite et l'Annabergite.

Ils furent préparés par double décomposition par O. DUCRU (1901), en portant au bain-marie durant 8 jours, dans un ballon, un mélange de chlorure du métal et d'arséniate triammonique, dans certaines proportions.

TOKUO ANDO et SOICHIRO MINAMI (1952) ont également obtenu l'orthoarséniate tricobalteux par action de l'arséniate bisodique sur du nitrate de cobalt. Le composé de formule $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ précipite. L'eau a été dosée par calcination; sa teneur correspond à 8 H_2O .

E. EPHRAIM et C. ROSSETTI (1929) ont caractérisé par leur méthode l'arséniate trinickeleux de formule : $3 \text{ NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$.

LES ARSENATES BASIQUES $4 \text{ MO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A. COLORIANO a obtenu ces arsénates par double décomposition. Il chauffait en tube scellé à 180°C pour le cobalt et à 250°C pour le nickel une solution de nitrate du métal avec de l'arséniate trisodique. Dans le premier cas, l'arséniate cristallisait en prismes hexagonaux vert clair, dans le deuxième cas, il se présentait en prismes orthorhombiques doués de dichroïsme (bleu ou violet rouge).

E. EPHRAÏM et C. ROSSETTI ont tenté d'obtenir l'arséniate $4 \text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à partir de carbonate et d'acide arsénique, sans y parvenir. En revanche, ils auraient préparé l'arséniate de nickel : $4 \text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ et même l'arséniate pentanickelux : $5 \text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.

L. SVANBERG (1851) obtint un arséniate basique de cobalt hydraté par action d'une solution de carbonate de potassium sur une solution d'arséniate de cobalt dans l'acide nitrique. Ce sel soumis à l'action de la chaleur donnait un composé anhydre : $4 \text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$.

Plus récemment, au laboratoire, on a préparé le biarséniate mononickelux $\text{NiO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. (H. GUERIN et J. MASSON 1955), sel le plus acide connu jusqu'ici, par agitation prolongée d'un mélange d'acide arsénique concentré (68% à 71%) et de carbonate ou d'hydroxyde de nickel.

La pyrolyse sous vide de ce sel a permis de caractériser à 550°C le métaarséniate de nickel $\text{Ni} (\text{AsO}_3)_2$, jaune clair; puis à 650°C le pyroarséniate de nickel, ocre, microcristallin, à spectre de rayons X net.

Ces deux composés soumis à l'action de la vapeur d'eau, conduisent réciproquement à l'orthoarséniate mononickelux vert, cristallisé en aiguilles, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ ou $\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et à l'orthoarséniate binickelux jaune vert : $\text{Ni}_2\text{HAsO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ou $2 \text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

D'autre part, quelques essais "de sondage" ont été réalisés lors d'une étude générale sur les arséniates, pour déterminer les possibilités d'utilisation de la méthode thermogravimétrique (H. GUERIN, M. BASTICK 1959).

Tandis que nous poursuivions nos recherches, J.-B. TAYLOR et R.-D. HEDDING ont publié des travaux où ils signalent notamment l'existence d'arséniates de rapport $\text{MO}/\text{As}_2\text{O}_5 = 6$, que nous avons nous-même mis en évidence.

CHAPTER II

METHODES EXPERIMENTALES

Pour établir les domaines de stabilité des différents sels et hydrates étudiés, nous avons préparé une série de mélanges, appelés "ensembles", d'anhydride arsénique, d'oxyde ou de carbonate métallique et d'eau, en proportions variées.

Nous obtenions des solutions en équilibre avec divers sels. Ces composés ne pouvaient être isolés à l'état pur car ils restaient imprégnés de la phase liquide et un lavage était susceptible de modifier leur constitution.

Nous avons donc dû adopter la méthode des restes.

METHODE DES RESTES

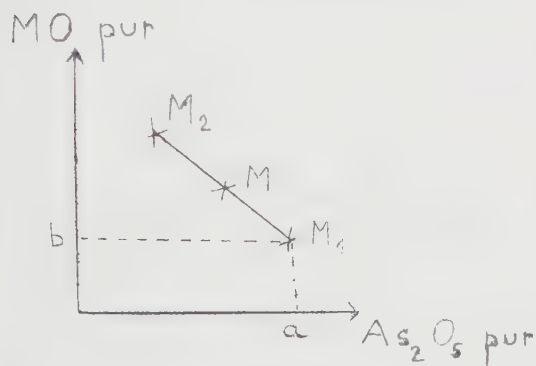
La méthode indirecte dite "méthode des restes" de SCHREINEMAKERS (1893) permet de déterminer la formule des sels au sein même de leur solution, c'est-à-dire, imprégnés de celle-ci.

L'étude s'applique à un système ternaire du type MO, AO, H₂O (MO est l'oxyde métallique d'un cation bivalent, AO est un anhydride d'acide). On opère à une température donnée (température ambiante, 40°C ou 60°C) et à pression constante (pression atmosphérique).

La variance d'un tel système est donnée par l'application de la règle de GIBBS : $v = n - \varphi + 2$.

Il y a trois constituants indépendants : MO , As_2O_5 , H_2O ; dans nos conditions de travail la température et la pression étant fixes : $v = 3 - \varphi$.

Si un seul sel est présent dans un ensemble $v = 3 - 2 = 1$, le système est univariant. Un solide de composition définie peut-être en équilibre avec des solutions de composition variable. S'il y a un deuxième sel, une troisième phase apparaît et l'équilibre devient invariant : $v = 3 - 3 = 0$. La solution a une composition fixe correspondant au "point double" entre les deux sels.



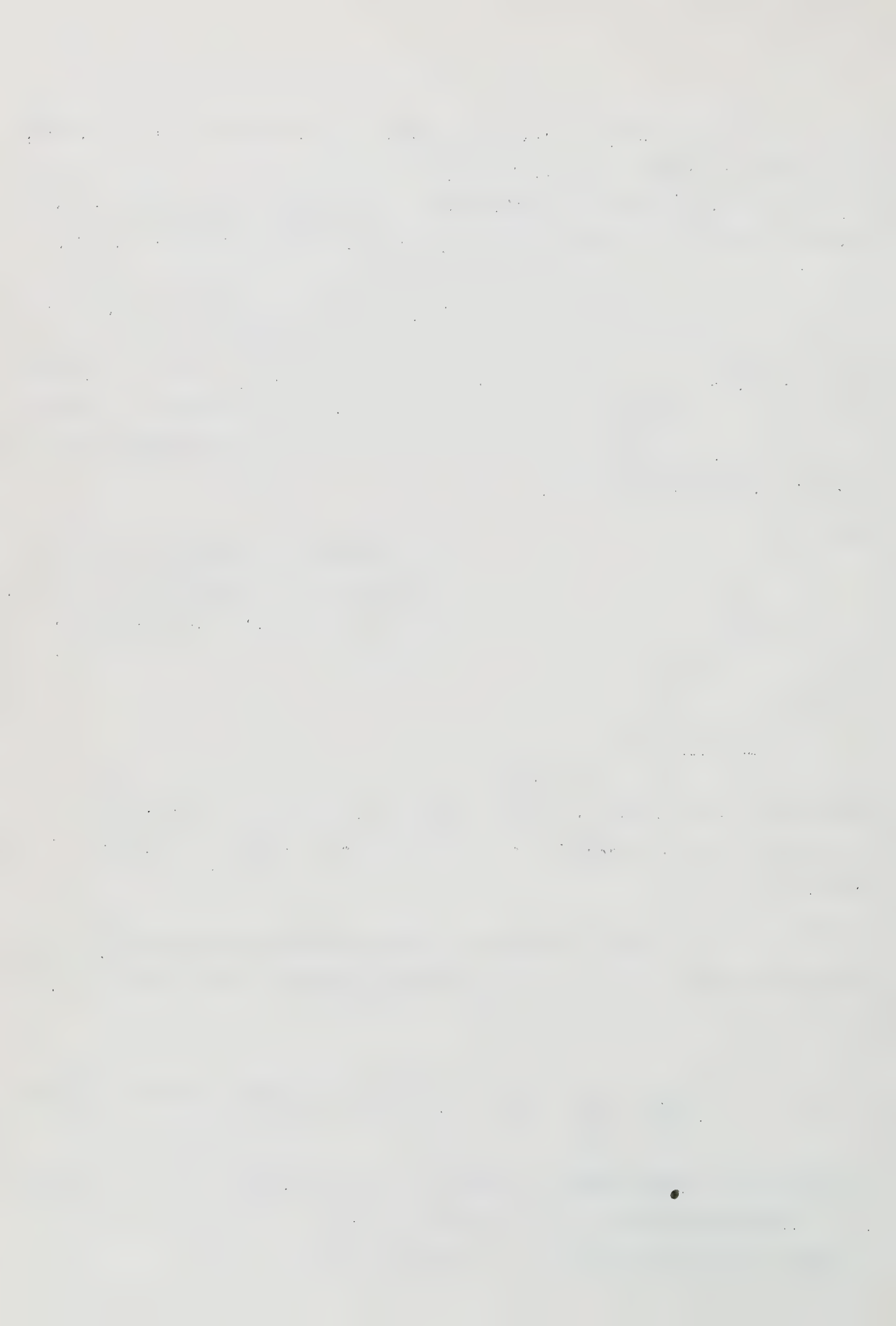
Un diagramme triangulaire permet de représenter graphiquement le système. Les droites tracées correspondent aux sels purs.

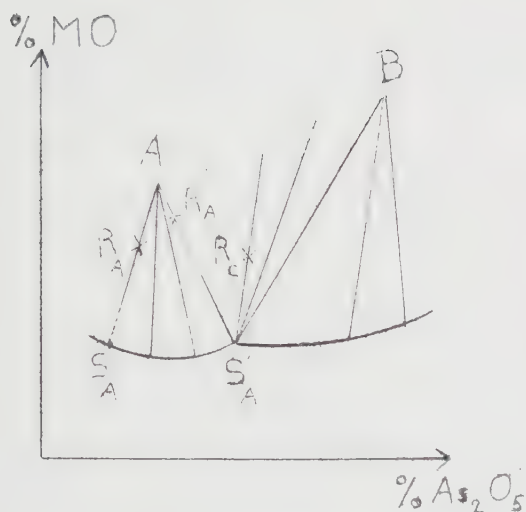
Un ensemble sera représenté par un point M_1 tel que, en abscisse, $a = \% \text{As}_2\text{O}_5$ et, en ordonnée, $b = \% \text{MO}$, le pourcentage en eau égale $100 - (b+a)$.

Soit deux ensembles représentés par les points M_1 et M_2 , tout mélange de M_1 et M_2 sera figuré par un point M sur la droite $M_1 M_2$ tel que :

$$\frac{M M_1}{M M_2} = \frac{m_2}{m_1} \quad m_2 \text{ et } m_1 \text{ étant les masses des deux mélanges.}$$

En particulier considérons un reste R_A : c'est-à-dire un sel A imprégné de la solution saturée S_A en équilibre avec A. Ces 3 points seront sur la même droite. (graphique à la page suivante).





Soit une autre solution S'_A en équilibre avec le même sel A, et un reste R'_A , la droite $S'_A R'_A$ passera aussi par A.

L'analyse des solutions S_A, S'_A et des restes R_A, R'_A est toujours possible et permet de déterminer la position du point A, qui figure le sel pur : intersection des droites $S_A R_A$ et $S'_A R'_A$.

La méthode sera d'autant plus précise que les restes seront mieux essorés.

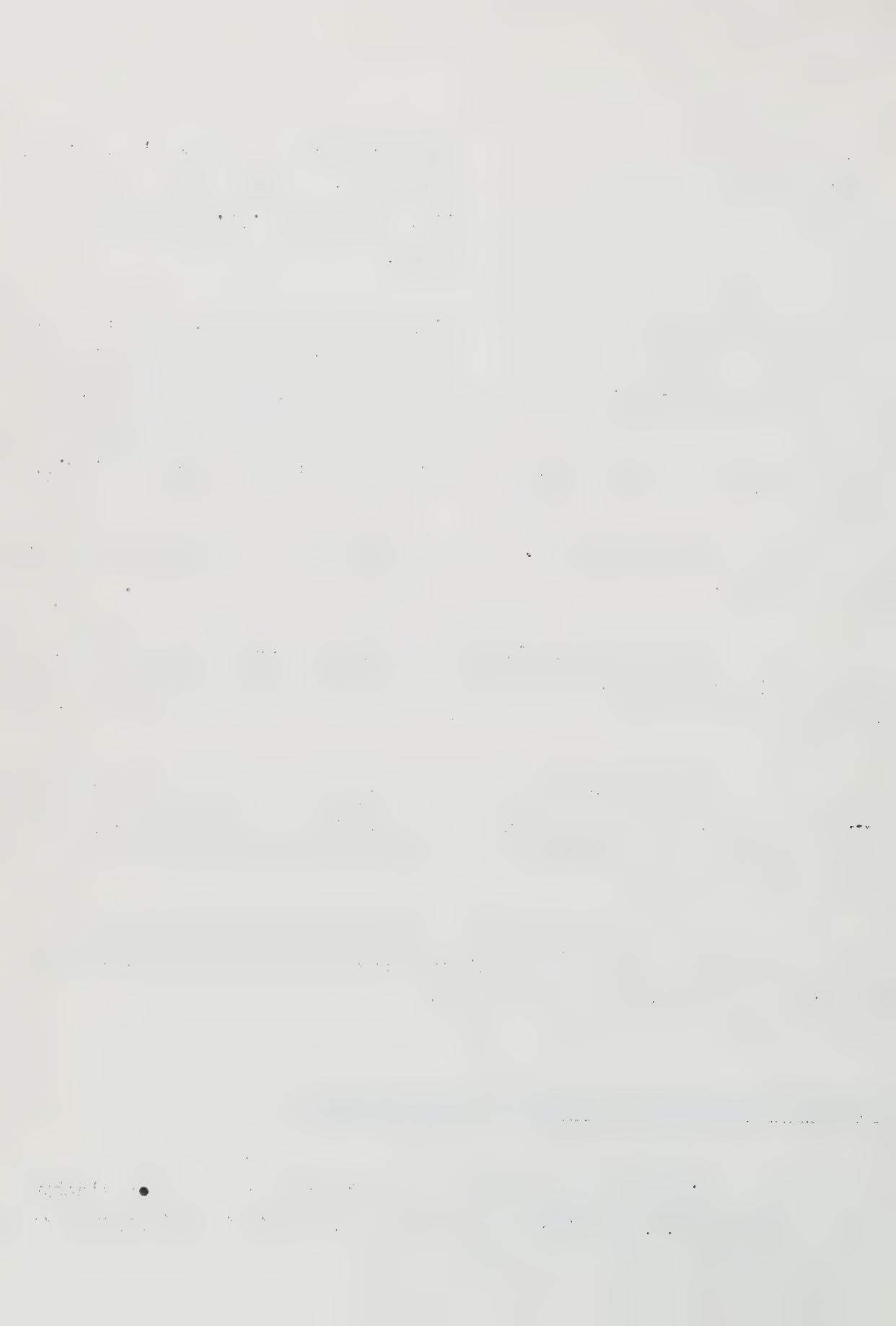
Les points S_A, S'_A représentant les compositions des solutions en équilibre avec le sel solide, se situent sur la courbe de solubilité.

Le point commun à deux faisceaux est dit "point double", il donne la composition de la solution en équilibre simultanée avec les deux sels A et B. Les restes tels R_C sont des mélanges de A et B.

La méthode des restes n'est pratiquement pas utilisable dans le domaine le moins acide, d'autre part, elle doit être complétée par l'analyse directe des sels isolés.

MATIERES PREMIERES ET PREPARATION DES ENSEMBLES

L'anhydride arsénique a été obtenu par oxydation d'anhydride arsénieux R.P. par l'acide nitrique de densité 1,35 (H.GUERIN 1955).



La réaction est effectuée avec précaution, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant. La solution incolore est alors évaporée au bain de sable. L'anhydride arsénique cristallise, on le sèche à 250°C.

L'oxyde de cobalt utilisé est de l'oxyde hydraté du commerce (Witco Chemical Company et Centre d'Information du Cobalt).

Les arséniates de nickel ont été préparés à partir du carbonate de nickel (Ugine). L'emploi du carbonate a parfois donné lieu à des phénomènes gênants, le carbonate enrobant les cristaux d'arséniates formés. Pour certains essais, nous avons utilisé l'hydroxyde de nickel préparé au laboratoire. Celui-ci est obtenu à partir d'une solution de nitrate de nickel R.P. sur laquelle on fait réagir de la soude. Le précipité obtenu est soigneusement lavé puis redissous dans de l'ammoniaque et précipité à nouveau. Cette opération répétée deux fois donne un produit pur, bien cristallisé présentant des lamelles brillantes ressemblant à celles du mica. La redissolution étant assez difficile, nous ne pouvions pratiquement qu'en préparer de petites quantités à la fois. Ce composé donnait moins facilement des mélanges ayant l'aspect de gommes que le carbonate; mais il réagissait très lentement.

En raison des difficultés rencontrées dans la préparation de l'hydroxyde de nickel ou dans l'utilisation du carbonate, nous avons parfois utilisé comme matière première un sel déjà préparé. Ce procédé a permis de déterminer plus facilement les points doubles. L'emploi des sels acides a facilité l'obtention d'autres arséniates.

Des flacons en rhodolène ou en polyéthylène, plus pratiques que ceux en verre, ont été souvent employés. Les bouchons de caoutchouc étaient, au préalable, désulfurés par ébullition dans une solution de soude à 5%.

La préparation des ensembles a donné lieu à quelques difficultés dans les domaines extrêmes du diagramme (soit dans le domaine très acide, soit, mais à un degré moindre, dans le domaine peu acide).

Domaine acide

La solution saturée d'acide arsénique titrant 71% d' As_2O_5 , il a été nécessaire d'ajouter, à l'acide concentré, des cristaux d'anhydride arsénique pour obtenir les biarséniates à partir du carbonate ou de l'oxyde.

Nous avons obtenu les cristaux, de formule $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dans une solution très concentrée d'acide arsénique. Ordinairement, leur formation doit être amorcée.

Pour réaliser les essais les plus acides (mélanges) il a fallu évaporer des solutions très concentrées d'acide arsénique. Le composé, qui précipite à chaud, correspond à l'hydrate $3 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; c'est une masse blanche amorphe.

Domaine faiblement acide

Nous n'avons pas rencontré dans ce domaine de difficultés comparables aux précédentes. On a dû utiliser des bouchons en rhodolène pour les teneurs en As_2O_5 inférieures à 5%, le caoutchouc étant alors attaqué.

OBTENTION DE L'EQUILIBRE

Afin d'atteindre l'équilibre au cours des essais, nous avons soumis les ensembles à l'agitation au moyen d'un appareil rotatif

(40 tours/minute), soit dans une étuve électrique avec un régulateur maintenant la température à $60^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$ ou 40°C , soit à la température ambiante.

L'équilibre était assez rapidement obtenu à 60°C , en particulier pour les arsénates de cobalt qui cristallisent bien ; dans le domaine acide il fallait 15 jours, dans le domaine basique un ou deux mois. Par contre, à la température ambiante, les équilibres étaient longs à atteindre, les réactions étant alors très lentes ; dans l'étude des arsénates de nickel à 40°C les ensembles présentaient une consistance visqueuse.

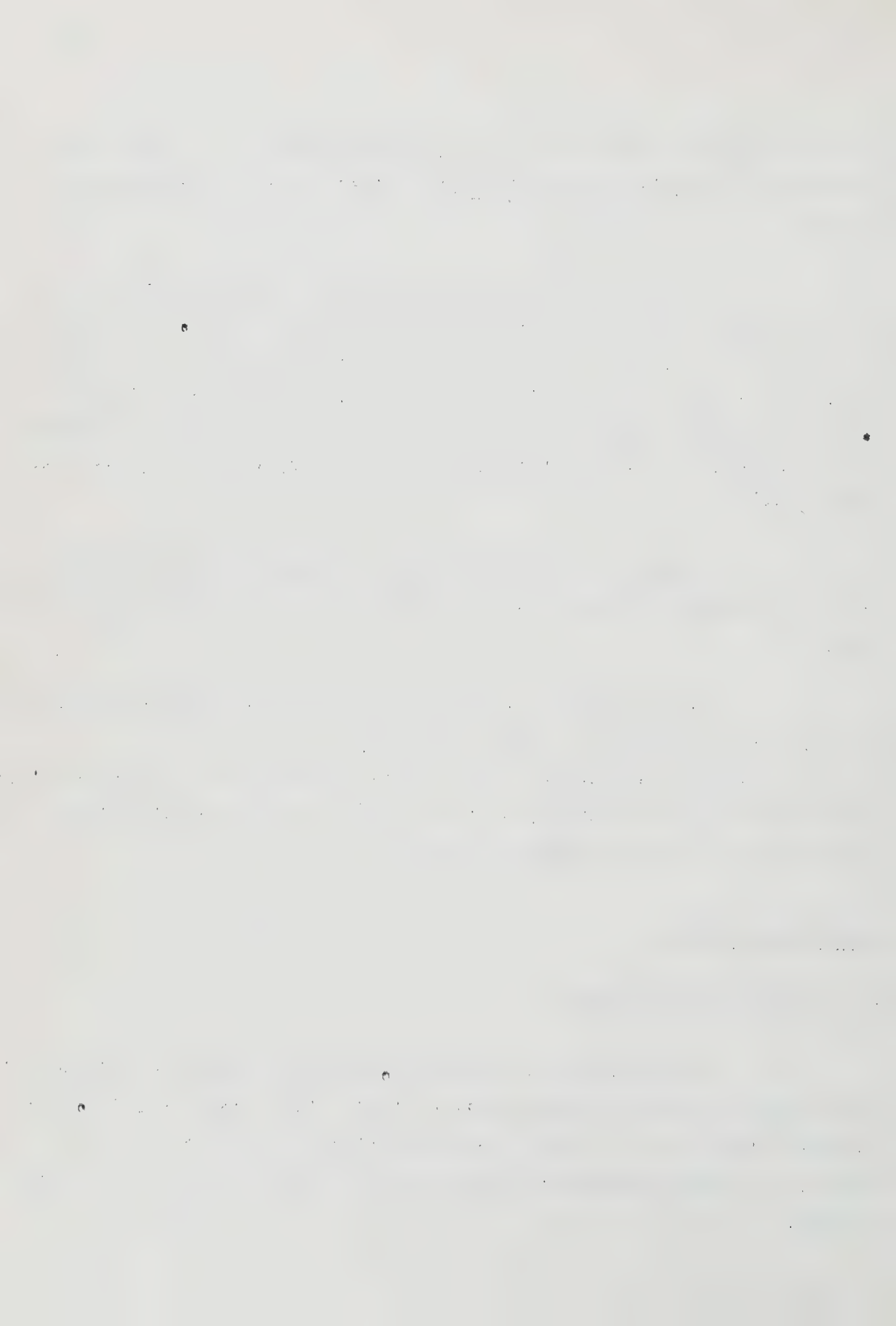
Lorsque les cristallisations s'opéraient difficilement, nous avons essayé de les amorcer par addition de germes, mais sans résultats.

L'obtention de l'équilibre était vérifié par l'analyse des solutions à intervalles de temps réguliers. Des observations microscopiques ont permis, d'autre part, de suivre l'évolution des mélanges, d'observer l'état cristallin des produits formés et éventuellement la coexistence de deux sels.

ANALYSE DES PHASES

1° - SEPARATION DES PHASES

La séparation des phases solides et liquides a été réalisée par filtration sur verre fritté n°3 à l'aide d'une trompe à vide ou sous pression d'azote pour éviter la concentration des solutions dans les fioles. Les phases solides ont été essorées le plus possible sur plaque poreuse.



Pour les arsénates de cobalt, nous avons obtenu des restes peu imprégnés de solution.

2° - METHODES ANALYTIQUES

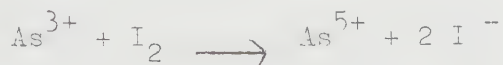
Pour déterminer les teneurs en As_2O_5 et CoO ou NiO dans les solutions ou les restes, il fallait doser, d'une part As^{5+} et d'autre part, Co^{2+} ou Ni^{2+} .

Pour dissoudre les restes des ensembles peu acides, nous avons utilisé l'acide chlorhydrique dans le cas des sels de nickel et l'acide sulfurique pour les arsénates de cobalt, car on pouvait craindre que les ions Cl^- ne perturbent le dosage du cobalt.

Dosage de l'arsenic As^{5+}

Le dosage de l'arsenic a été effectué selon la méthode de FLEURY (1920).

Il est basé sur l'oxydation de As^{3+} en As^{5+} par l'iode en milieu bicarbonaté.

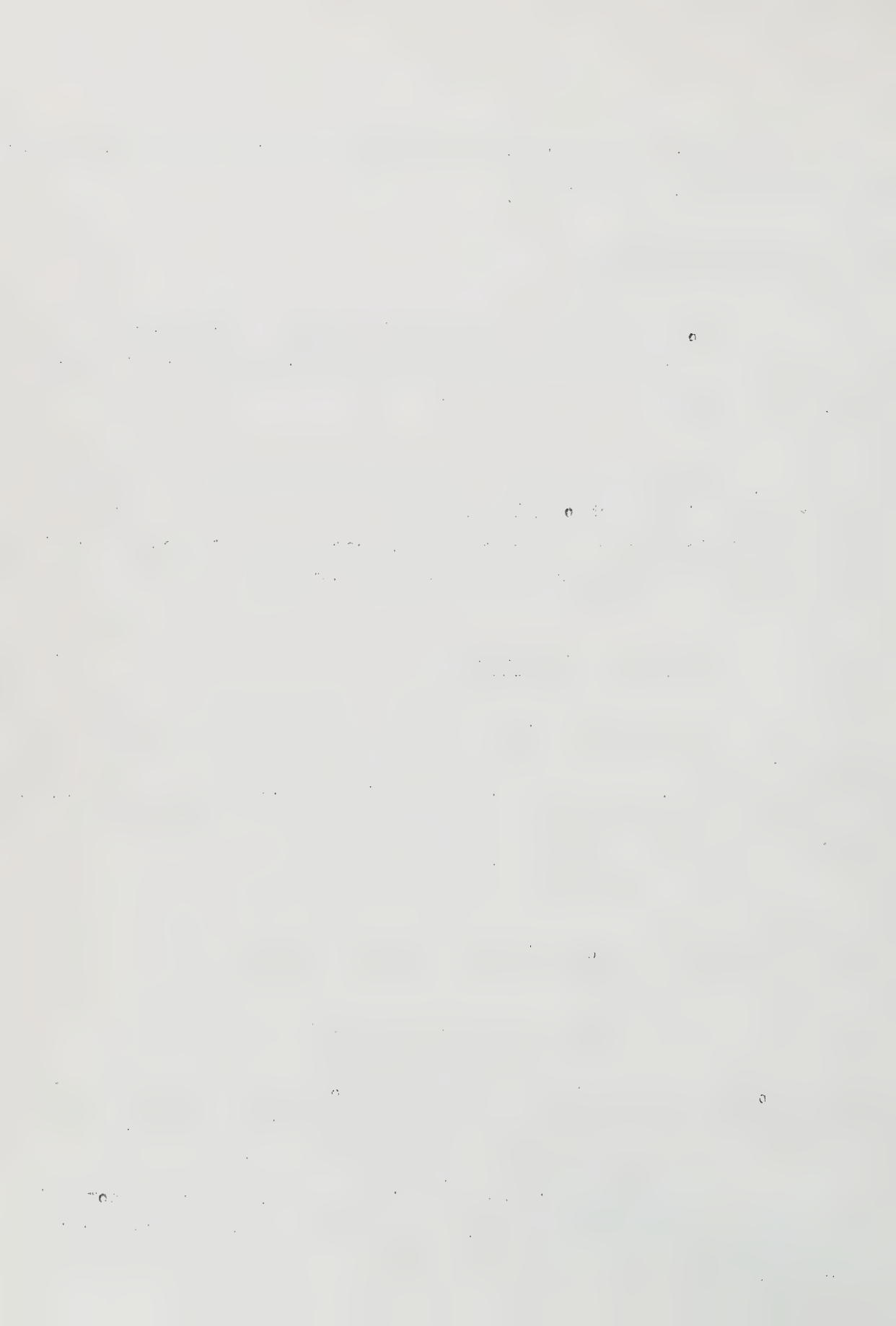


Opéré en présence d'empois d'amidon avec de l'iode $\frac{\text{N}}{10}$



Au préalable, on réduit As^{5+} en As^{3+} par l'iodure de potassium en milieu très acide puis on élimine, par le thiosulfate, l'iode libéré.

La présence d'ions Co^{2+} n'est pas gênante comme nous l'avons vérifié expérimentalement, en opérant avec des quantités différentes de cobalt.



Dosage du cobalt

Nous avons dû adapter à notre étude le dosage du cobalt mis au point par L. MALAPRADE (1930) : dosage iodométrique en milieu acétique.

Le principe est le suivant : réduction de Co^{3+} en Co^{2+} par l'iodure de potassium en milieu acétique et dosage de l'iode libéré par le thiosulfate.



Auparavant on réalise l'oxydation par l'eau oxygénée de Co^{2+} en Co^{3+} stable sous forme de complexe carbonique.

A la prise d'essai, on ajoute 50 cm^3 d'eau oxygénée Prolabo de titre M et on sature en bicarbonate de soude en agitant bien après chaque addition pour éviter une précipitation éventuelle. Il se forme l'ion cobalticarbonique vert $[\text{Co}_3(\text{CO}_3)_3]^{--}$. Après addition d'iodure de potassium (4 gr.), on ajoute l'acide acétique, puis on titre par l'hyposulfite $\frac{\text{N}}{20}$



Nous avons vérifié que le dosage était satisfaisant en présence d'arsenic. Des essais effectués avec des proportions variées et connues de cobalt et d'arsenic ont permis de conclure que As^{5+} n'exerçait aucune influence, le milieu n'étant pas très acide.

Ce dosage ne peut s'opérer en présence d'acide chlorhydrique car le cobalt trivalent serait réduit par les ions Cl^- . Les restes sont donc dissous en milieu légèrement sulfurique.

La destruction de l'eau oxygénée doit être totale ; nous avons attendu une à deux heures avant d'ajouter l'iodure de potassium. L'ion $\left[\text{Co}_3 \quad (\text{CO}_3)_3 \right]^{---}$ catalyse semble-t-il la disparition de l'eau oxygénée. Lorsqu'il y a une trop faible teneur en cobalt, il est nécessaire d'ajouter une quantité connue de cobalt, pour l'étude de solutions en milieu très acide ou peu acide. On peut s'assurer de la disparition totale de l'eau oxygénée : lorsqu'on a ajouté l'iodure de potassium, aucune teinte jaune ne doit se superposer à la coloration verte.

Dosage du nickel

Nous avons dosé gravimétriquement le nickel par action d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime à 1% et addition d'ammoniaque.

Le précipité lavé, filtré sur creuset de Schott est séché à 110°C. La prise d'essai est telle que la masse du précipité reste toujours inférieure à 150 mg.

3° - SPECTRES DE RAYONS X

L'examen aux rayons X des sels isolés a confirmé leur identification. Les spectres de poudre que nous devons à l'obligeance de M. le Professeur FAIVRE de la Faculté des Sciences de Nancy, ont été obtenus en employant une chambre de Seeman Bohlin associée à un monochromateur à lame de quartz courbe (GUINIER 1939, FAIVRE 1947).

CHAPITRE III

ETUDE DES SYSTEMES

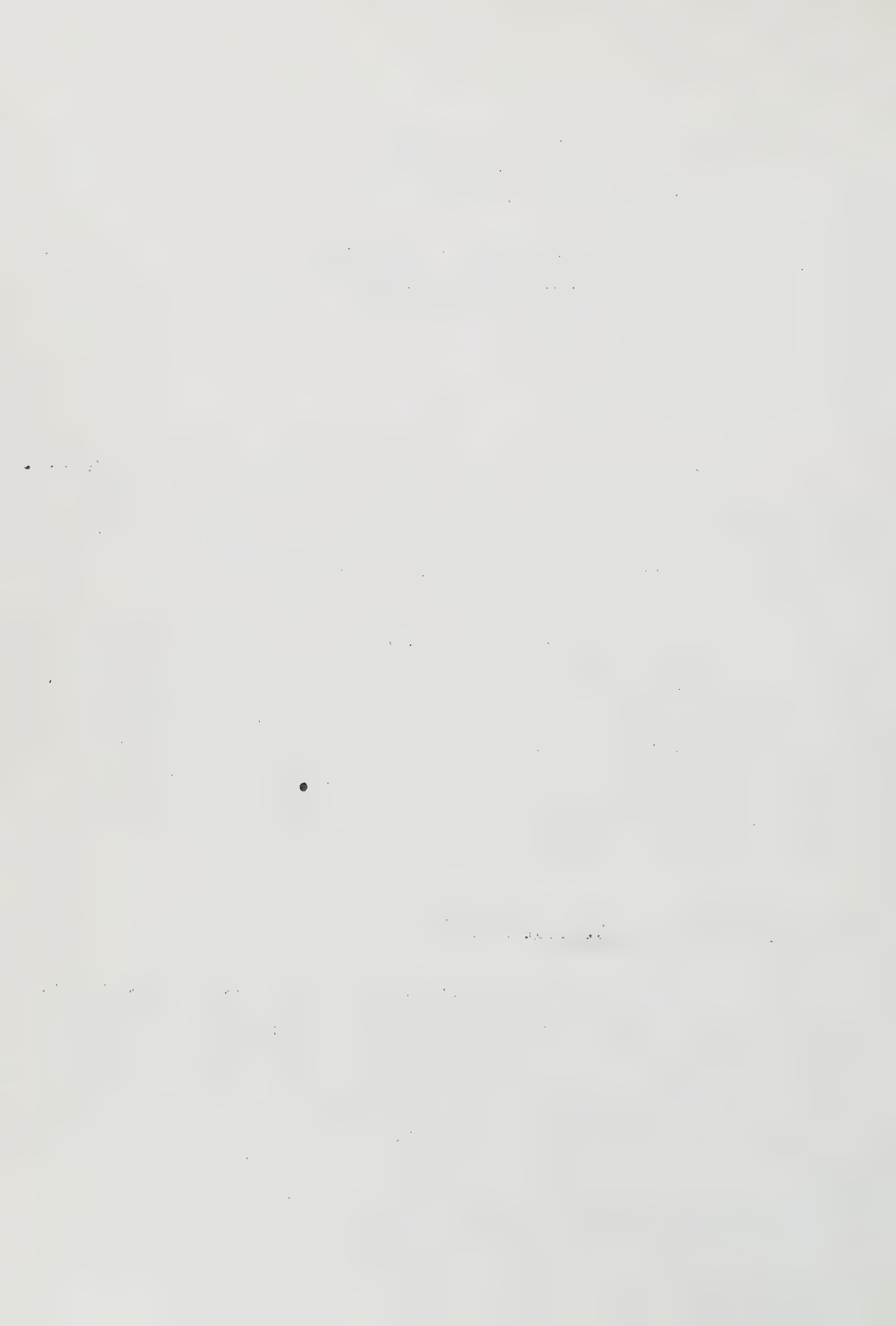
Pour les premiers essais qui ont porté sur les arséniates de nickel, nous avons adopté la température de 40°C qui paraissait susceptible de favoriser l'obtention assez rapide des équilibres. L'expérience a montré qu'il était plus judicieux d'opérer à 60°C.

Cette température a été choisie directement pour les arséniates de cobalt dont l'étude a suivi celle des arséniates de nickel; les résultats ont été satisfaisants. Toutefois, n'ayant pu mettre en évidence à 60°C l'arséniate moncobalteux, nous avons recherché s'il n'existait pas à température plus basse. C'est pourquoi, le système : $\text{CoO-As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ a été étudié également à la température ambiante.

ETUDE DU SYSTEME $\text{CoO-As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ à 60°C

Des ensembles, préparés comme nous l'avons indiqué précédemment, ont été soumis à l'agitation à 60°C. L'équilibre a été atteint dans des temps plus ou moins longs : après 15 jours dans le domaine acide, après plus d'un mois lorsque la teneur en As_2O_5 est inférieure à 10% - Les réactions étaient lentes, cependant, les mélanges n'étaient pas visqueux.

L'étude directe a été complétée par des essais d'hydrolyse.



Hydrolyse du biarséniate monocobalteux

L'hydrolyse du biarséniate monocobalteux à 60°C, conduit directement à l'arséniate bicobalteux. Le composé intermédiaire, l'arséniate monocobalteux, ne semble pas exister.

Hydrolyse de l'arséniate bicobalteux

L'hydrolyse de l'arséniate bicobalteux a permis d'obtenir l'orthoarséniate tricobalteux, d'étudier le domaine au voisinage du point double entre ces deux sels et de constater qu'il n'y avait pas de composé intermédiaire.

Nous avons opéré sur une petite quantité de sel : 0,5g. mise en présence de 20cm³ d'eau de façon à ne pas obtenir l'hydrolyse totale. L'équilibre atteint, l'analyse était faite sur un prélèvement et le composé obtenu remis en présence d'une nouvelle quantité d'eau.

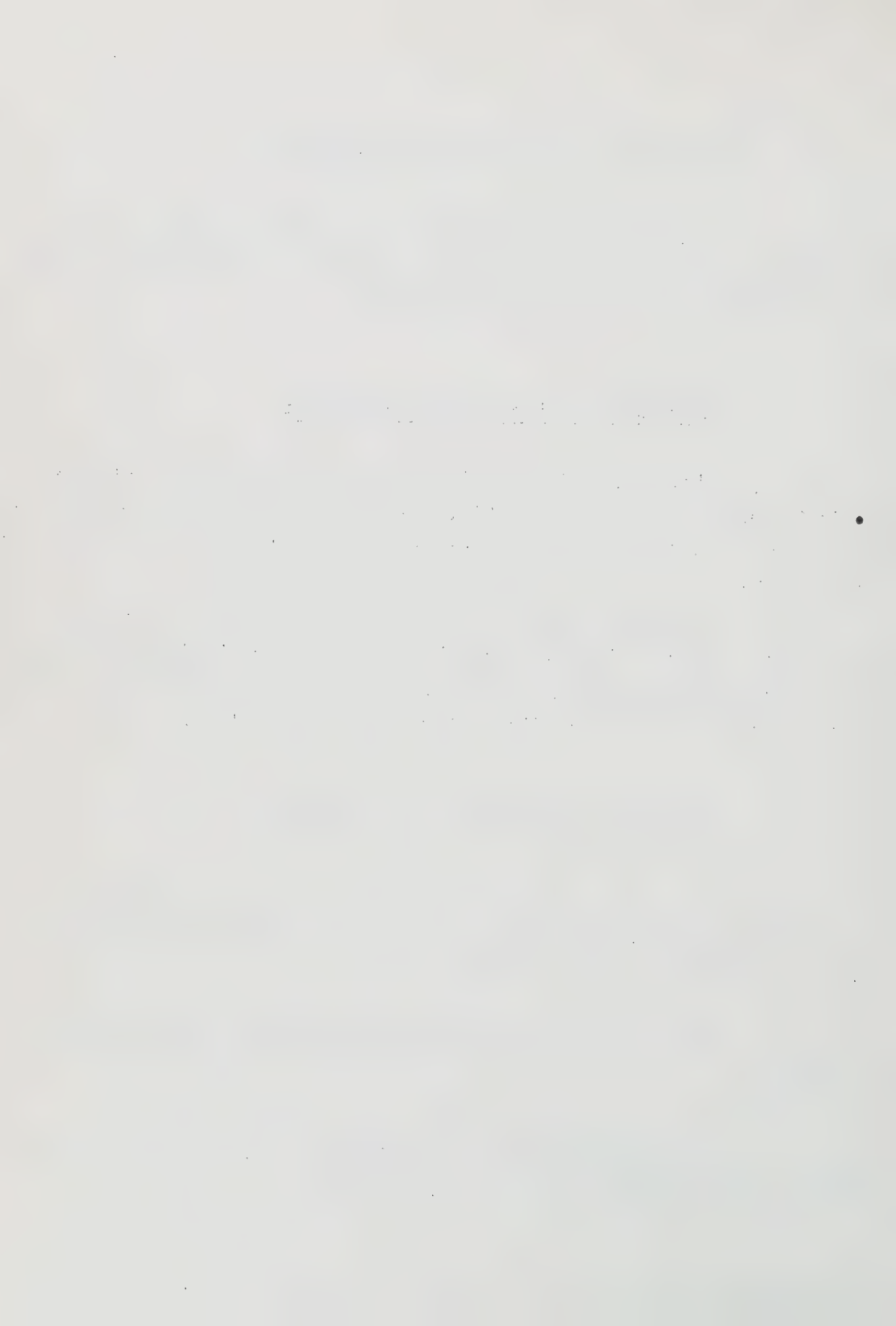
Hydrolyse de l'arséniate tricobalteux

Les essais d'hydrolyse ont fait ressortir qu'après un mois et même davantage, l'arséniate tricobalteux ne s'était pas transformé et qu'il n'est pas hydrolysable à 60°C.

Les résultats des différents essais sont rassemblés dans le tableau I.

Le diagramme d'équilibre (figure 1) ^æ a été construit en portant en abscisse As_2O_5 % et en ordonnée CoO %.

^æ Les lignes en pointillé correspondent à des essais en faux équilibre par suite d'une durée d'agitation restée insuffisante.



Ayant tracé les droites correspondant aux corps purs, la distance des faisceaux au point représentatif du composé anhydre indique la teneur en eau du sel. Par ailleurs, nous avons vérifié ces états d'hydratation par la méthode thermogravimétrique à l'air ou par chauffage sous vide et pesées successives de l'échantillon.

En raison des trop faibles teneurs en As_2O_5 , nous n'avons pu faire figurer sur le diagramme les essais relatifs au domaine de stabilité des arséniate bi et tricobalieux et avons adopté une autre représentation (fig.2). Pour les solutions, nous portons toujours As_2O_5 en abscisse et CoO en ordonnée, tandis que les restes sont caractérisés par leur rapport moléculaire $\text{CoO}/\text{As}_2\text{O}_5$ porté sur une droite parallèle à l'axe des abscisses.

Il a ainsi été possible de préciser les coordonnées du point double entre les domaines de stabilité des arséniate bi et tricobalieux.

L'étude à 60°C a permis de caractériser divers composés stables en présence de solutions dont les teneurs en As_2O_5 et CoO sont comprises entre les valeurs indiquées ci-après :

	$\text{As}_2\text{O}_5 \%$	$\text{CoO} \%$
-Biarséniate monocobalieux pentahydraté $\text{CoO} \cdot 2 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ - non encore signalé	74,5	0,4
-Orthoarséniate bicobalieux monohydraté $\text{Co} \text{H} \text{As} \text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $2 \text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	64,8	2,13
-Orthoarséniate tricobalieux octohydraté $\text{Co}_3 (\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ou $3 \text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	0,19	0,05

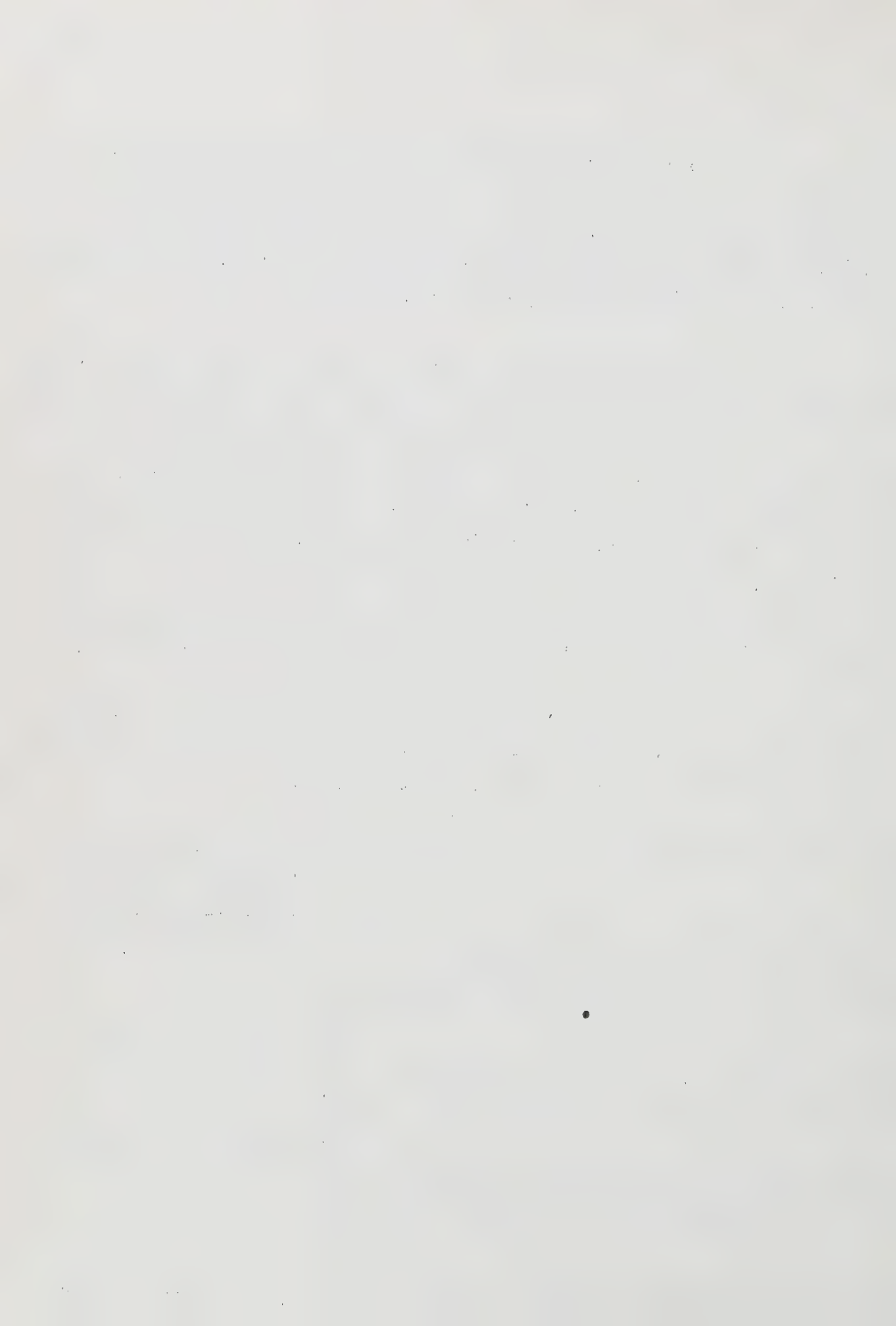


TABLEAU 1 (à 60°C)

=====

Essais	Solution		Reste humide			Observations
	As ₂ O ₅ %	CoO%	As ₂ O ₅ %	CoO%	n	
1	75,3	traces	83	1,27	0,047	)Mélange
2	75,25	0,25	82,7	2,29	0,085	)3As ₂ O ₅ .5H ₂ O
3	74,8	0,25	79	3,34	0,13	)CoO.2As ₂ O ₅ .5H ₂ O
4	74,5	0,4	74	10,97	0,455	)
5	73,6	0,47	74,1	11,55	0,478	)
6	72	0,8	73,25	10,6	0,44	)CoO.2As ₂ O ₅ .5H ₂ O
7	65,5	1,7	74,1	11,6	0,48	)
8	65	2	67,4	9,97	0,45	)
9	64,8	1,9	73,8	11,87	0,49	)Mélange)CoO.2As ₂ O ₅ .5H ₂ O)2CoO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O
10	64,6	2,13	55,6	31,4	1,33	)
11	62,4	2,66	57,6	25	1,33	)
12	59	2,84	54,6	32,65	1,83	)
13	55,4	2,76	55	32,6	1,82	)
14	46,6	2,92	54,4	32,85	1,85	)
15	38,2	2,91	54,25	33,7	1,90	)
16	27,5	2,46	52,75	32,6	1,897	)
17	24,65	2,22	53,6	34	1,947	)2CoO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O
18	13,4	1,45	53,8	43,6	2,48	)
19	12,35	1,36	51,75	32,2	1,91	)
20 ⁽¹⁾	10,15	1,28	33,2	29,3	2,709	)

=====

Essais	Solution		Reste humide			Observations
	As ₂ O ₅ %	CoO%	As ₂ O ₅ %	CoO%	n	
21	7,92	1,06	47,5	30,8	1,99	)2CoO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O
22	1,85	0,36	49,2	31,7	1,98	)
23	1,72	0,37	50,25	34,5	2,1	)
24	0,24	0,1	51,5	33,9	2,05	)
25	0,19	0,05	35	34,5	3,02	)
26	0,16	0,046	35,8	35,2	3,02	)
27	0,14	0,04	37,1	34,4	2,85	)3CoO.As ₂ O ₅ .8H ₂ O
28(2)	0,1	0,03	47	36,6	2,39	)
29	0,038	0,01	36	34,4	2,94	)

(1) Essai 20 : pas à l'équilibre

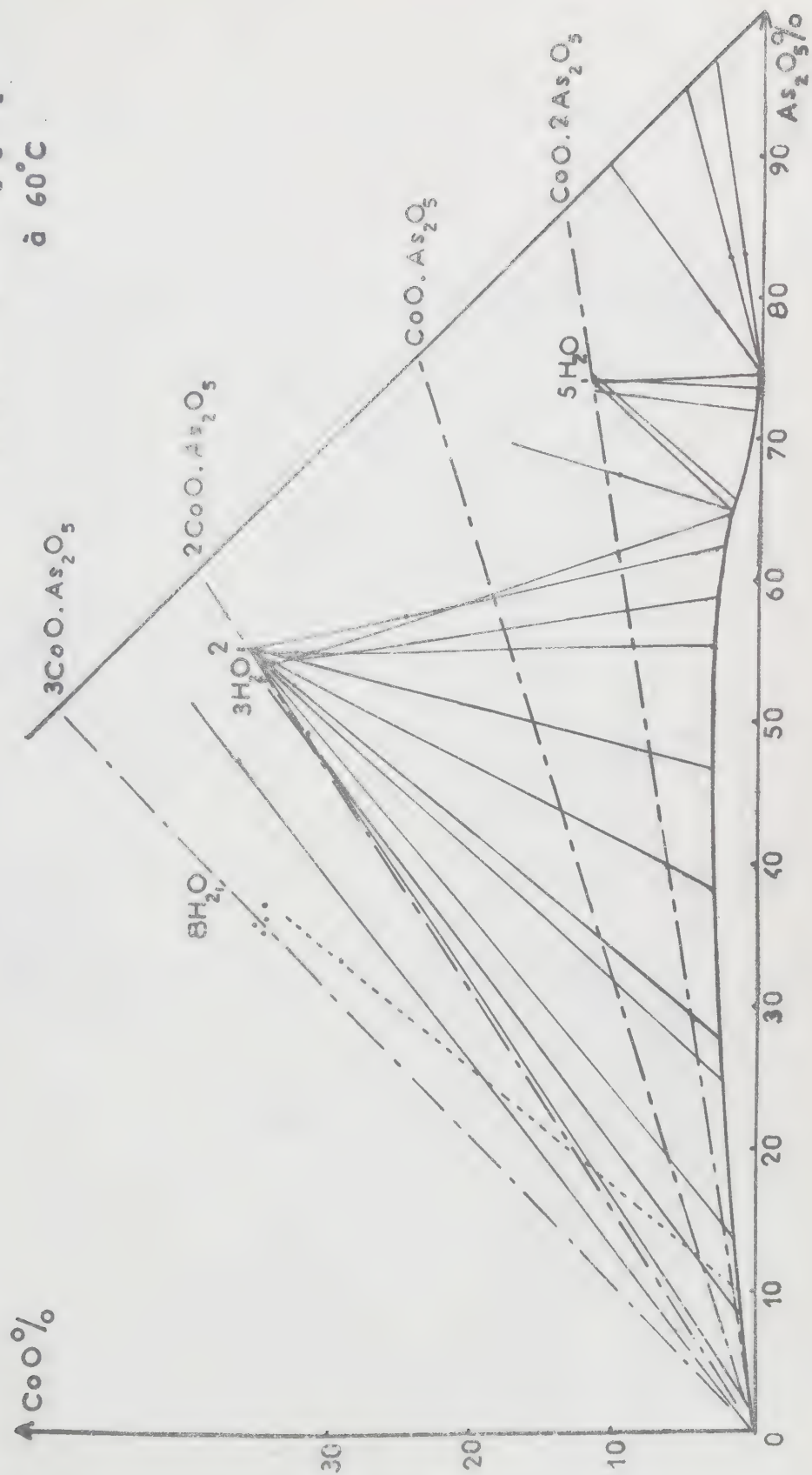
(2) Essai 28 : hydrolyse non terminée

N.B. : Pour les essais : 23, 28, 29, les résultats indiqués sont ceux obtenus par Hydrolyse.

Fig.1

SYSTEME $\text{CoO}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

à 60°C



ETUDE DU SYSTEME $\text{CoO-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ A LA TEMPERATURE AMBIANTE

L'étude entreprise à la température ambiante est comparable à la précédente. Nous pensions mettre éventuellement en évidence l'existence de l'orthoarséniate monocobalteux, supposant qu'à plus haute température, il était hydrolysable et ne pouvait pas être isolé.

Les essais réalisés ont été conduits d'une façon identique à ceux effectués à 60°C. Ainsi qu'on doit s'y attendre, à la température ambiante, les vitesses de réaction sont plus lentes. C'est ainsi que l'arséniate tricobalteux n'a été obtenu, partiellement cristallisé qu'après des mois d'agitation.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II, ils ont permis de tracer le diagramme d'équilibre (fig.3 et 4).

Pour les sels caractérisés, il paraît intéressant de mettre en parallèle leur zone de stabilité avec celle obtenue à 60°C.

Température ambiante		60° C	
CoO%	As ₂ O ₅ %	As ₂ O ₅ %	CoO%
traces	72,3	74,5	0,4
3,7	60	64,8	2,13
0,04	0,2	0,19	0,05

-22-

TABLEAU II (à la température ambiante)
=====

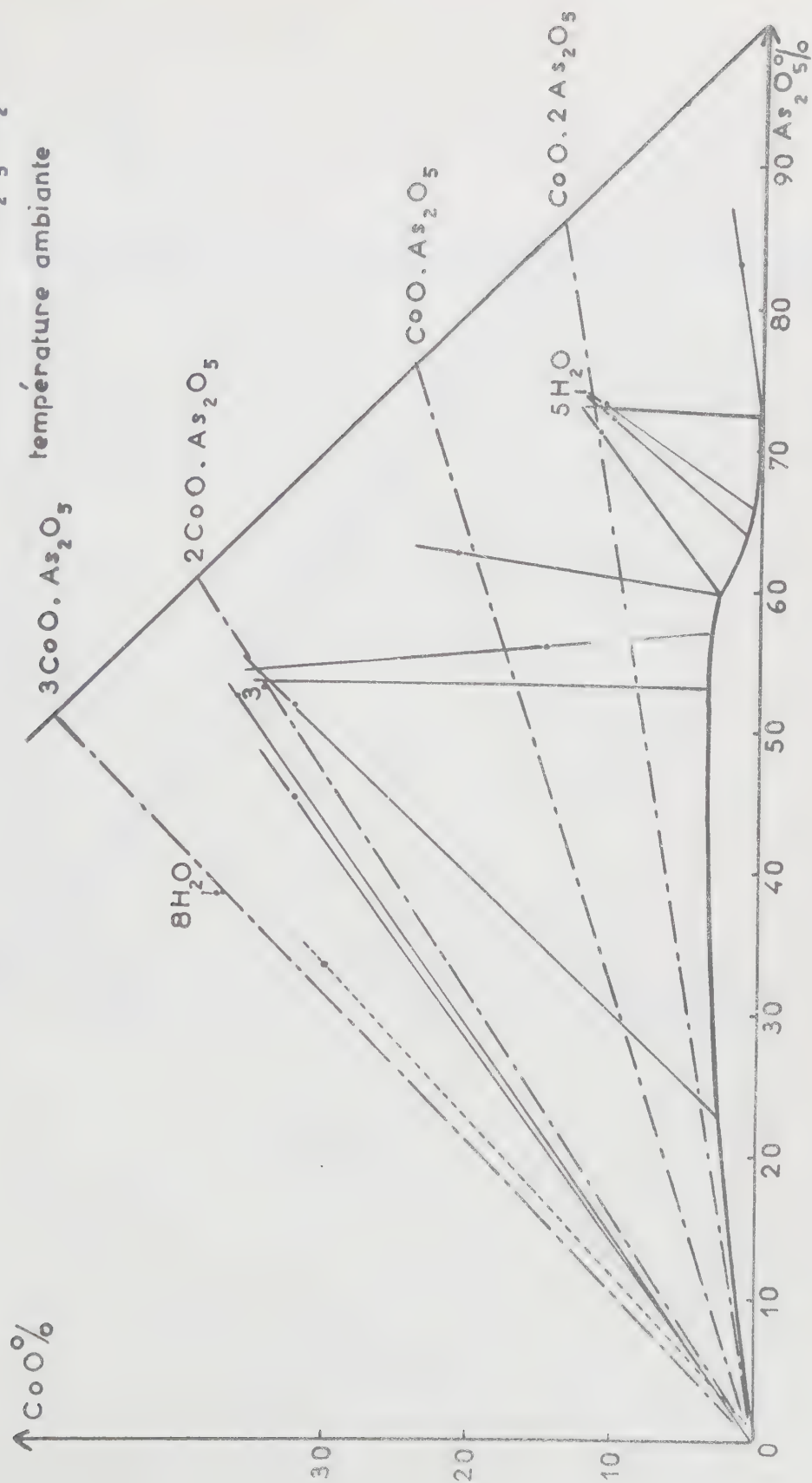
Essais	Solution		Reste humide			Observations
	As ₂ O ₅ %	CoO%	As ₂ O ₅ %	CoO%	n	
1	72,2	traces	83,2	1,8	0,06	) Mélange) 3As ₂ O ₅ ·5H ₂ O) CoO·2As ₂ O ₅ ·5H ₂ O
2	72,4	traces	73	11,35	0,477	)
3	66	0,8	73,25	11	0,46	) CoO·2As ₂ O ₅ ·5H ₂ O
4	63,7	0,8	72,1	10,5	0,446	)
5	59,8	2,9	71,3	11,45	0,49	)
6	59,8	3,3	62,7	21,2	1,038	)
7	57	3,68	56	15	0,82	)
8	53,1	3,4	53,4	34,6	1,989	) 2CoO·As ₂ O ₅ ·3H ₂ O
9	22,5	2,4	51,8	32,3	1,91	)
10	1,04	0,4	33,4	30,3	2,78	) (1)
11	0,268	0,08	45,25	32,5	2,2	)
12	0,2	0,06	38,4	37,8	3,2	Point double
13	0,17	0,04	52,4	36,7	2,16	
14	0,1	0,03	36,1	38,5	3,27	) 3CoO·As ₂ O ₅ ·8H ₂ O
15	0,004	traces	12,1	16,8		)

(1) Essai 10 : pas en équilibre.

Fig. 3

SYSTEME $\text{CoO}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

température ambiante

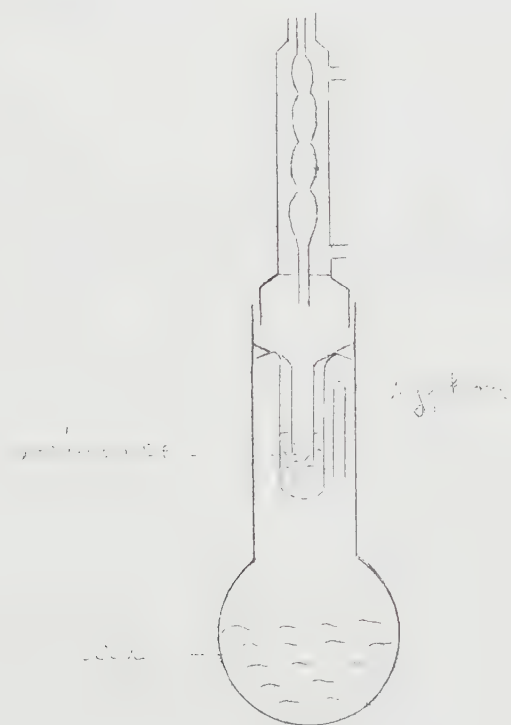


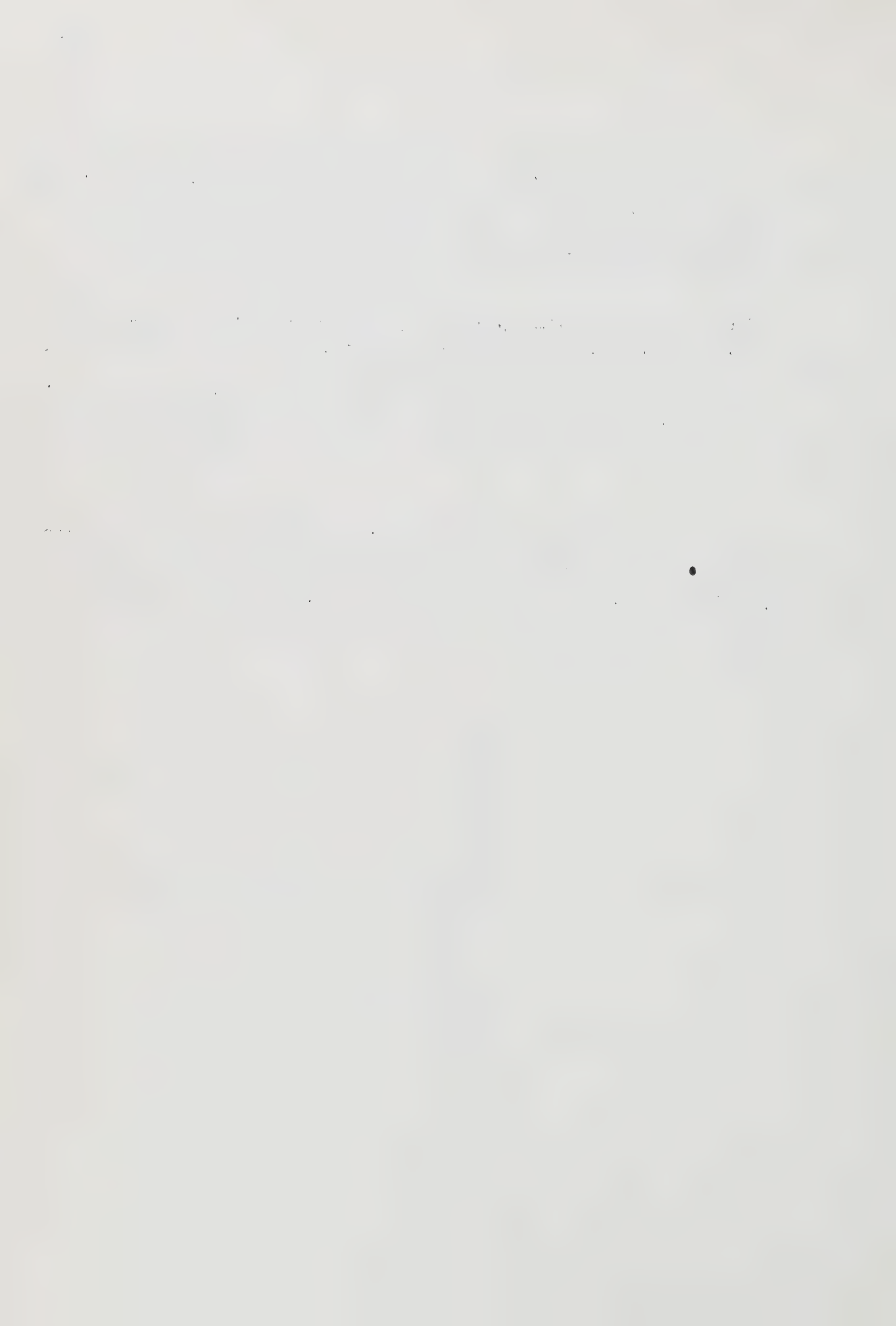
Le travail ci-dessus a été complété par quelques essais d'hydrolyse à la température de 100°C , dans le but de rechercher si l'arséniate tricobalteux n'était pas hydrolysable à plus haute température donnant l'arséniate tétracobalteux.

Le dispositif, ci-dessous permettait de faire passer sur le composé de l'eau à 100°C , sans cesse renouvelée.

L'expérience a confirmé que l'arséniate tricobalteux ne s'hydrolyse pas. En effet, après plus de 15 jours, il ne s'était pas transformé.

Nous avons également soumis à ce procédé l'arséniate bicobalteux ce qui a conduit, après une dizaine de jours à l'orthoarséniate tricobalteux, très bien cristallisé en petites aiguilles ($n = 2,92$) et obtenu plus rapidement qu'à 60°C .





CONCLUSION

Les études à 60°C et à la température ambiante ont permis d'isoler les mêmes sels.

Seuls existent :

Le biarséniat monocobalteux pentahydraté (non encore signalé)

L'orthoarséniat bicobalteux monohydraté (dans un vaste domaine)

L'orthoarséniat bicobalteux octohydraté.

Par contre, l'orthoarséniat monocobalteux ne paraît pas exister en équilibre avec des solutions, comme semble le préciser la coexistence dans certains essais, de l'orthoarséniat monocobalteux et de l'orthoarséniat bicobalteux.

Nous n'avons pas pu confirmer l'existence du biarséniat pentacobalteux, signalé par certains auteurs (1886-A.COLORIANO, 1929-E.EPHRAÏM et C.ROSSETTI).

En comparant les deux diagrammes obtenus à 60°C et à la température ambiante, on constate un déplacement des domaines vers la zone la plus acide pour la température la plus élevée. Ceci est en accord avec le caractère hydrolysable des sels formés.

ETUDE DU SYSTEME $\text{NiO-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ à 40°C

Pour faciliter les réactions et atteindre plus rapidement les équilibres, nous avons étudié le système $\text{NiO-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ à 40°C. Cependant, nous avons rencontré de grandes difficultés pour préciser certaines régions de ce diagramme (fig.5). Le tableau III indique les principaux essais effectués.

Nous avons utilisé en premier lieu, le carbonate de nickel, assez réactif. Le biarséniate mononickелеux pentahydraté et l'orthoarséniate mononickелеux monohydraté furent ainsi obtenus tous deux bien cristallisés. Pour le domaine s'étendant entre des solutions titrant 48 à 60% d' As_2O_5 , les premiers essais analysés après un ou deux mois d'agitation, révélèrent une convergence vers l'orthoarséniate mononickелеux hexahydraté : $\text{Ni}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ce qui laissait prévoir l'existence d'un sel différent du monohydrate $\text{Ni}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (H. GUTRIN, B. CHARLES-MESSANCE, C. DUC-MAUGET 1959).

Pour les teneurs en As_2O_5 comprises entre 40 et 60%, nous obtenions des ensembles souvent visqueux et hétérogènes. Il restait des grains translucides de carbonate, même si le précipité était en faible proportion, des enrobages étaient fréquents. Il en résultait de faux équilibres ne permettant pas de conclure. Entre 39 et 48% d' As_2O_5 , les droites obtenues ne convergeaient ni vers l'orthoarséniate mononickелеux ni vers l'orthoarséniate binickелеux. Des résultats discordants nous ont conduits à mettre en doute l'existence de l'hydrate : $\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - [⌘] Les essais à partir de carbonate ont conduit pour les orthoarséniates binickелеux et trinickелеux à des produits très mal cristallisés, la réaction s'opérant lentement.

[⌘] L'étude faite ensuite à 60°C a confirmé, qu'à cette température du moins, il n'y a pas de domaine de stabilité correspondant à cet hydrate.

Nous avons alors choisi une autre matière première :
l'hydroxyde de nickel préparé au laboratoire. Ceci a permis d'obtenir, après 4 mois d'agitation l'orthoarséniate trinickeleux, homogène, bien cristallisé en petites aiguilles (essai 33), et de déterminer le point double entre les orthoarséniates binickeleux et trinickeleux. D'autres essais furent réalisés à partir d'hydroxyde de nickel en présence de solutions de 40 à 60% d' As_2O_5 . Ils ne donnèrent pas de résultats concluants; les réactions étaient très lentes et ne furent pas poursuivies.

Dans cette étude, nous n'avons jamais obtenu d'orthoarséniate binickeleux cristallisé. Les tentatives de transformation de l'orthoarséniate mononickeleux en binickeleux ont conduit à de faux équilibres.

TABLEAU III (à 40°C)

=====

Essais	Solution		Reste humide			Observations
	As ₂ O ₅ %	NiO%	As ₂ O ₅ %	NiO%	n	
1	74,5	traces	87	0,65	0,02	) Mélange
2	74,25	traces	83,5	1,97	0,07	) 3As ₂ O ₅ .5H ₂ O
3	73,75	0,1	76,5	6,98	0,28	) NiO.2As ₂ O ₅ .5H ₂ O
4	74,25	traces	73,5	8,56	0,357	)
5	70,60	0,5	73,5	9,83	0,41	) NiO.2As ₂ O ₅ .5H ₂ O
6	67,76	1,46	72,6	7,85	0,33	)
7	67,6	1,8	68,6	8,3	0,37	) Mélange: NiO.2As ₂ O ₅ .5H ₂ O NiO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O
8	67,8	1,3	63,5	18	0,87	)
9	67,28	1,69	64,67	17,25	0,818	)
10	65,6	2,25	64,22	15,36	0,734	) NiO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O
11	63,1	3,1	64,85	17,18	0,813	)
12	60,9	3,2	62	18,8	0,93	)
13	61	3,41	60	11,35	0,58	)
14	60,3	3,85	54,7	12,04	0,67	)
15	58,1	3,8	57	10,9	0,58	)
16	56	4	53,8	15,3	0,87	) Zone de faux équilibres -
17	50,5	4,58	52,6	17,4	1,01	)
18	51	4,85	51,5	16,45	0,98	)

TABLEAU III (suite)

=====

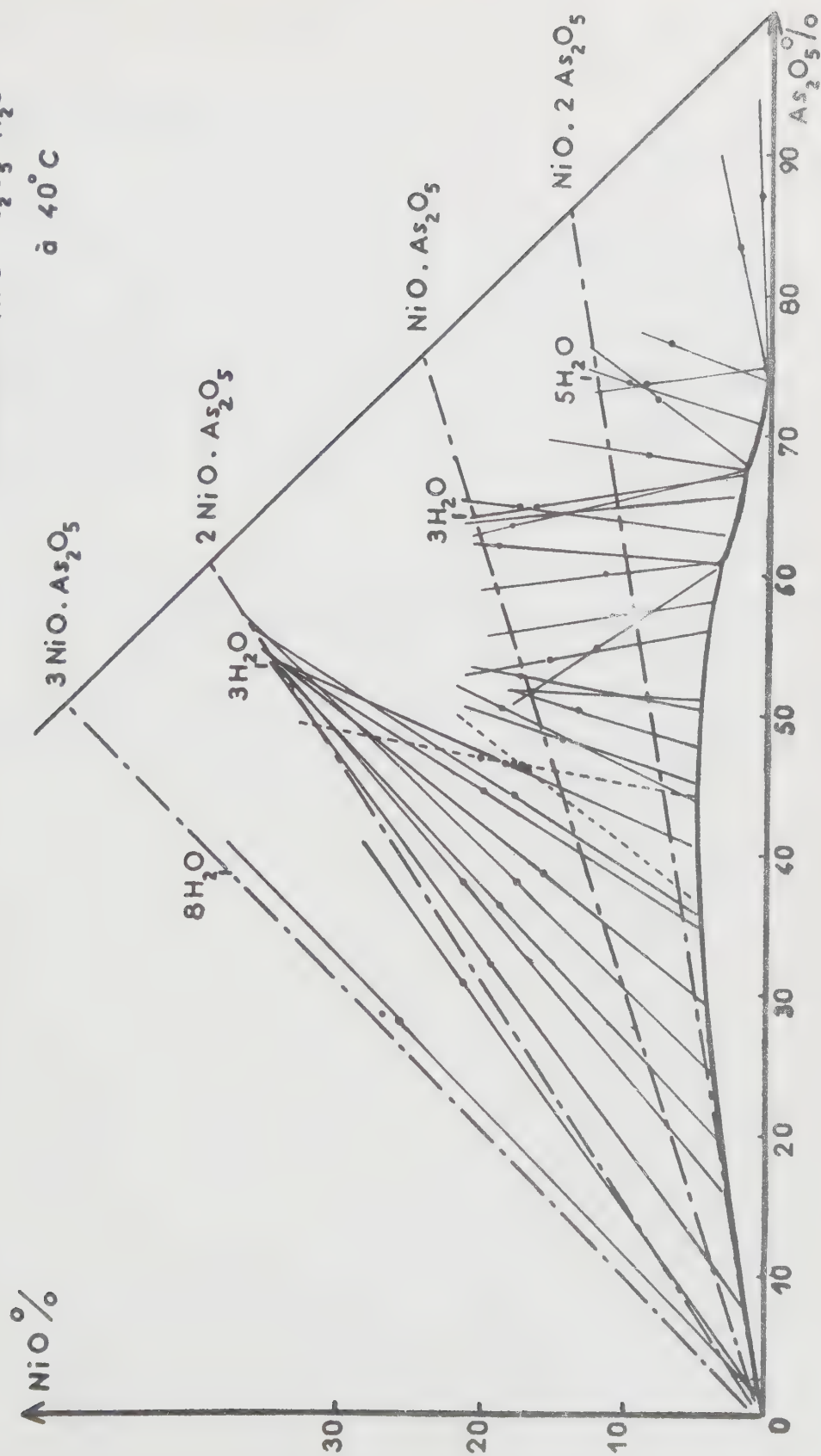
Essais	Solution		Reste humide			Observations
	As ₂ O ₅ %	NiO%	As ₂ O ₅ %	NiO%	n	
19	47,8	4,7	50,25	13,2	0,806	) Zone de faux équilibres -
20	45,25	4,9	48,2	14,5	0,923	
21 ⁽¹⁾	44,25	4,85	47	19,9	1,3	)
22	43,75	4,73	50,5	18,5	1,12	)
23	40,4	5,25	46,5	18	1,18	)
24	36,9	5,27	46,3	17	1,127	)
25 ⁽¹⁾	35,75	4,87	44,2	17,16	1,21	)
26	34,8	4,5	44,5	19,75	1,36	) 2NiO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O
27	29,1	3,78	38,5	15,43	1,23	)
28	24,2	3,6	37,9	17,3	1,40	)
29	19,75	3,2	36,3	18,47	1,56	)
30	16	2,7	38	21	1,69	)
31	7,85	1,4	32	19,3	1,85	) à partir d'hydroxyde
32	1,4	0,27	30,7	21,1	2,10	)
						Point double :
						2NiO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O
						3NiO.As ₂ O ₅ .8H ₂ O
33	1,6	0,4	28	25,6	2,8	)
34	1,45	0,34	28,25	26,4	2,87	) 3NiO.As ₂ O ₅ .8H ₂ O
35	0,7	0,2	27,2	26,5	2,99	)

(1) - Essais 21 et 25 : pas à l'équilibre.

Fig. 5

SYSTEME $\text{NiO}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

à 40°C



ETUDE DU SYSTEME $\text{NiO-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ à 60°C

Devant l'absence de résultats concluants à 40°C dans le domaine compris entre 40 et 60% d' As_2O_5 , nous avons recherché si une étude à 60°C ne donnerait pas de meilleurs résultats et ceci plus rapidement, les mélanges demeurant moins visqueux. De plus, afin de permettre une comparaison d'ensemble des résultats aux deux températures, nous avons complété notre travail, à 60°C , par quelques essais de part et d'autre de la zone critique.

Les essais ont été facilités par l'utilisation d'orthoarséniate binickeleux préparé comme nous l'exposerons au chapitre IV.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV, ils ont permis d'établir le diagramme d'équilibre (fig.6).

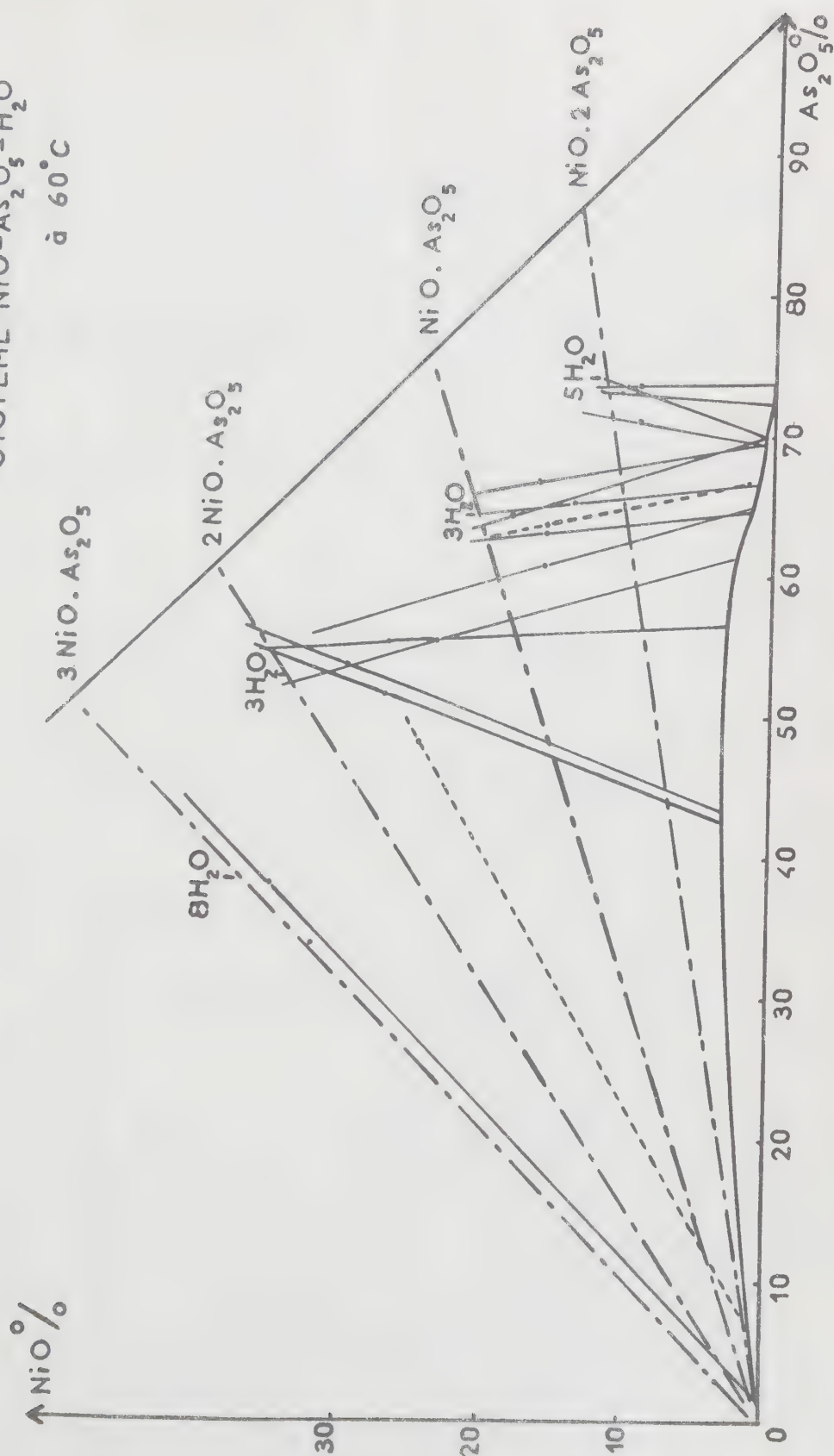
TABLEAU IV (à 60°C)

=====

Essais	Solution		Reste humide			Observations
	As ₂ O ₅ %	NiO%	As ₂ O ₅ %	NiO%	n	
1	74	traces	73,5	10	0,417	)
2	72,5	0,22	73	11,05	0,464	)
3	70	0,6	73,3	10,7	0,45	)NiO.2As ₂ O ₅ .5H ₂ O
4	70	1,11	64	18,75	0,9	)
5	69,5	1,05	66,5	16,55	0,76	)
6	69,3	1,04	70,9	9,6	0,415	Mélange : NiO.2As ₂ O ₅ .5H ₂ O NiO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O
7	66,7	1,15	65	11,1	0,666	)
8	66,7	1,8	63,6	16	0,77	)NiO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O
9	65	1,85	60,5	16,3	0,83	)
10	64,7	1,8	62,8	16,05	0,784	Mélange : NiO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O 2NiO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O
11	61,4	2,6	55	23,7	1,32	)
12	56,5	3,15	55,2	27,2	1,51	)
13	43,35	3,4	53,4	29,9	1,72	)2NiO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O
14	42,5	3,44	51,4	27,5	1,64	)
15	6,6	1	48	24,8	1,586	)pas à l'équilibre
16	1,41	0,2	37,8	35,3	2,86	)3NiO.As ₂ O ₅ .8H ₂ O
17	0,352	0,15	33,7	32,2	2,93	)

Fig. 6

SYSTEME $\text{NiO}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$
à 60°C



CONCLUSION

L'étude du système $\text{NiO}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ à 40°C et à 60°C permet de conclure que :

- A ces deux températures, les mêmes sels ont été isolés, avec des domaines de stabilité limités par des solutions de composition ci-après :

<u>40°C</u>		<u>60°C</u>	
$\text{NiO}\%$	$\text{As}_2\text{O}_5\%$	$\text{As}_2\text{O}_5\%$	$\text{NiO}\%$
0,1	74	74	traces
Biarséniate mononickелеux pentahydraté $\text{NiO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			
1,6	67,6	70	0,8
Orthoarséniate mononickелеux monohydraté $\text{Ni}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
3,2	60,9	65	1,8
Faux équilibre -			
5,25	40,4		
Orthoarséniate binickелеux monohydraté $\text{Ni}_2\text{H}(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $2\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
0,27	1,4	1,4	0,2
Orthoarséniate trinickелеux octohydraté $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ou $3\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$			

La comparaison des diagrammes fait ressortir à 60°C par rapport à 40°C un décalage vers la zone la plus acide.

- L'orthoarséniate mononickелеux à 6 molécules d'eau que nous avons cru obtenir n'existe pas. Ceci a été confirmé par un essai de préparation à la température ambiante à laquelle il aurait pu être stable.

ETUDES COMPLEMENTAIRES

E. EPHRAIM et C. ROSSETI ont signalé qu'ils avaient obtenu différents arsénates de cobalt et de nickel en chauffant au bain-marie des mélanges de carbonate et d'acide arsénique contenant 2-3-4 ou 5 atomes-grammes de nickel ou de cobalt par mole d'anhydride arsénique.

Espérant ainsi préparer des arsénates que nous n'avions pu caractériser, nous avons repris leurs essais concernant les arsénates de nickel.

Nous pensions, en particulier, obtenir, comme l'annonçaient les auteurs, le biarséniate pentanickeleux, par action de 10g. de carbonate de nickel à 58% de NiO, sur la quantité calculée de As_2O_5 pour avoir $\text{NiO}/\text{As}_2\text{O}_5 = 2$ (7cm^3 d'acide arsénique à 70% étendus à 100cm^3 avec de l'eau distillée).

Après un séjour prolongé (1 mois) au bain-marie avec agitation discontinue, l'ensemble n'était pas homogène. Il fut soumis à l'agitation continue à 60°C . Le composé, non cristallisé, fut filtré et séché sur plaque poreuse. L'analyse montra qu'il était caractérisé par un rapport moléculaire $\text{NiO}/\text{As}_2\text{O}_5 = 1,99$ et non 2,5. La solution en équilibre titrait 1,2% en As_2O_5 . D'après le tableau III, ce serait le point double que nous avons signalé.

Cette méthode ne permettrait donc pas de préparer le biarséniate pentanickeleux et nous supposons que le sel obtenu par E. EPHRAIM et ROSSETI était souillé par un reste de carbonate de nickel dû peut-être à une agitation insuffisante au bain-marie.

Nous avons également réalisé des essais dans des proportions différentes et avons ainsi pu obtenir l'arséniate trinickелеux, mal cristallisé. Pour des rapports $\text{NiO}/\text{As}_2\text{O}_5 > 3$ nous avons des ensembles non homogènes où il restait du carbonate, ainsi que nous avons pu le constater.

Comme l'avait fait MAS, qui dans le cas du cuivre avait obtenu le biarséniate pentacuprique, nous avons étudié quelques réactions de double décomposition en réalisant des suspensions d'arséniates de cobalt dans des milieux de pH croissant, dans le but d'obtenir le biarséniate pentacobalteux signalé par A. COLORIANO et E. EPHRAIM.

Nous avons opéré avec des solutions de sels de cobalt $\frac{\text{M}}{2}$, sulfate ou chlorure, additionnées d'anhydride arsénique à 115g/l et $\frac{2}{2}$ caractérisées par les rapports $\text{CoO}/\text{As}_2\text{O}_5 = 3$ puis $\text{CoO}/\text{As}_2\text{O}_5 = 2$.

Nous avons ajouté, peu à peu dans les essais une solution de soude $\frac{\text{M}}{2}$ ou d'ammoniaque $\frac{\text{M}}{2}$ en suivant l'évolution du pH au pH mètre Heito. L'homogénéisation était réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique.

- Essai : sulfate de cobalt - anhydride arsénique dans le rapport $\text{CoO}/\text{As}_2\text{O}_5 = 3/1$ (pH de départ = 1,5).

Par addition lente de soude $\frac{\text{M}}{2}$, un précipité rose a été obtenu à pH = 2,7, puis le pH s'est stabilisé à 3, une nouvelle addition de soude ne le faisait plus augmenter. Le précipité non lavé, séché sur plaque poreuse correspondait à un rapport $\text{CoO}/\text{As}_2\text{O}_5 = 2,15$. Après lavage du sel, le rapport devenait 2,28, par suite d'une légère hydrolyse.

La précipitation sur le filtrat a été poursuivie jusqu'à atteindre $\text{pH} = 5$. L'analyse d'un prélèvement sur le composé obtenu a donné le rapport 2,3. L'ensemble soumis à l'agitation à 20°C , pendant 3 semaines a permis d'obtenir un arséniate très bien cristallisé, en belles aiguilles. Ce corps lavé, séché à l'air, nous avons déterminé sa teneur en eau : 24,7%, en As_2O_5 : 37,8% et en CoO : 36,7% (total 99,2%). C'est l'orthoarséniate tricobalteux octohydraté.

Des résultats semblables ont été obtenus en opérant, par la même méthode, avec un rapport $\text{CoO}/\text{As}_2\text{O}_5 = \frac{2}{1}$, soit avec de la soude, soit avec du chlorure au lieu de sulfate de cobalt. La première précipitation arrêtée vers $\text{pH} = 3$ était reprise ensuite et les ensembles, amenés à $\text{pH}=5$, soumis à l'agitation.

Nous avons toujours obtenu, par hydrolyse, un corps pur et non un sel double, l'arséniate tricobalteux : $3\text{CoO}.\text{As}_2\text{O}_5.8\text{H}_2\text{O}$. Nous avons vérifié qu'il ne contenait pas d'ions étrangers, tels que : sulfate, ammonium...

Nous n'avons pas obtenu le biarséniate pentacobalteux.

Des essais analogues ont été entrepris sur les sels de nickel. Les composés présentaient des rapports $\text{NiO}/\text{As}_2\text{O}_5 > 3$ et les produits n'étaient pas cristallisés.

CONCLUSIONS RELATIVES A L'ETUDE DES SYSTEMES

CoO-As₂O₅-H₂O et NiO-As₂O₅-H₂O

L'étude des diagrammes d'équilibre des arséniates de cobalt et de nickel montre l'analogie entre ces deux systèmes, comme l'indique le tableau ci-dessous, des résultats à 60°C :

NiO	As ₂ O ₅		As ₂ O ₅	CoO	
traces	74	→ NiO.2As ₂ O ₅ .5H ₂ O	CoO.2As ₂ O ₅ .5H ₂ O ←	74,5	0,4
0,8	70	→ NiO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O			
1,8	65	→ 2NiO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O	2CoO.As ₂ O ₅ .3H ₂ O ←	64,8	2,13
0,2	1,4	→ 3NiO.As ₂ O ₅ .8H ₂ O	3CoO.As ₂ O ₅ .8H ₂ O ←	0,19	0,05

- Des sels identiques caractérisés par un même état d'hydratation ont été identifiés.

- Les arséniates de rapport moléculaire MO/As₂O₅ = 2,5 et 4 n'ont été obtenus dans aucun système.

- On notera cependant une différence importante. Alors que l'orthoarséniate mononickелеux s'obtient facilement, l'orthoarséniate monocobalteux n'a pas été isolé. Cela est d'autant plus frappant que les deux métaux sont semblables, étant de même rayon atomique.

Nous rappellerons que l'absence d'arséniate monobasique avait également été constatée lors de l'étude faite par R. MAS sur les arsénates de cuivre. Les arsénates de ces deux métaux cristallisent de façon semblable.

- Il convient de noter que les arsénates de cobalt cristallisent mieux et plus rapidement que ceux de nickel, ce qui a facilité leur étude.

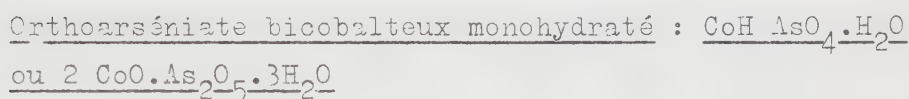
Enfin, nous signalerons que les domaines d'existence des biarsénates monocobalteux et mononickелеux s'étendent jusqu'à des concentrations particulièrement élevées en As_2O_5 (74,5% à 60°C) ; ceci ne nous a pas échappé au cours de notre étude, un certain nombre d'essais ont confirmé nos résultats.

L'analyse donne la composition suivante : As_2O_5 : 73,8%,
 CoO : 11,8% et H_2O : 14,4% (valeur calculée par différence, ce qui correspond à 5 molécules d'eau).

Par séchage en présence d'acide sulfurique ou par chauffage à 100°C , la perte d'eau est négligeable, ce sel retenant peu d'eau d'humidité.

Il n'est pas possible de le laver sans provoquer sa dissolution très rapide dans l'eau où il s'hydrolyse. Cette réaction est si facile que l'humidité de l'air suffit à la provoquer. On obtient alors l'orthoarséniate bicobalteux. Ce sel est hygroscopique et doit être conservé à l'abri de l'humidité.

Son spectre de rayons X est représenté sur la planche 2.



Ce sel peut être obtenu sous deux formes de cristaux ($\pm$), toutes les deux actives sur la lumière polarisée et s'hydrolysant lentement en donnant l'orthoarséniate tricobalteux.

Nous avons étudié chacune des deux formes :

- A la solution obtenue en mélangeant 100 cm^3 d'acide arsénique à 70% et 35 cm^3 d'eau, on ajoute 20 g. de $\text{Co}(\text{OH})_2$. On soumet cet ensemble à l'agitation pendant 3 semaines et on obtient un sel cristallisé, $2 \text{ CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de composition : As_2O_5 : 54,2 %, CoO : 32,65 % et une teneur en eau correspondant à un peu plus de $3,2 \text{ H}_2\text{O}$ par molécule d'arséniate ; l'excès d'eau est dû à de l'humidité qui disparaît par dessiccation à 100°C ou en présence d'acide sulfurique. Les cristaux sont des prismes de couleur violet foncé.

($\pm$) La différence des deux formes peut être due, en fait, à une différence de grosseur des cristaux.

- Le sel obtenu en solution d'acide arsénique plus diluée : 1,4% cristallise en aiguilles irrégulières de couleur mauve pâle. L'analyse, As_2O_5 : 54% et CoO : 35%, indique qu'il s'agit du même sel que le précédent, il est toutefois plus pur et après séchage sur plaque poreuse ne contient pas d'humidité comme le montre la dessiccation à 100°C à laquelle nous l'avons soumis.

Les spectres de rayons X de chacune des deux formes - planche 2 - sont identiques et comparables à celui de l'arséniate binickeleux tout en étant moins nets.

Orthoarséniate tricobalteux octohydraté :



Ce sel existe à l'état naturel : c'est l'érythrite. On le prépare par addition de 5g. de $\text{Co}(\text{OH})_2$, à un mélange de 35 cm^3 d'acide arsénique à 115 g./l et de 500 cm^3 d'eau. La cristallisation est lente, elle exige une agitation de 20 jours à un mois.

Aussi est-il préférable de le préparer par le procédé de O. DUCRU (1901) qui permet de l'obtenir plus rapidement par double décomposition et dont le processus est le suivant :

Dans un ballon d'un litre muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 20 g. de chlorure de cobalt et 700 cm^3 d'une solution de chlorure d'ammonium à 5%. On précipite par la quantité calculée d'arséniate d'ammonium correspondant à 4,2 g. d'arsenic, valeur précisée par DUCRU. (soit 14,6 g. titrant 28,7% d'As).

Cette préparation est portée au voisinage de l'ébullition à l'aide d'un chauffe ballon. La cristallisation est rapide. Après une centaine d'heures, le composé obtenu est filtré et soumis pendant quelques jours à l'ébullition dans l'eau afin d'hydrolyser l'orthoarséniate bicalteux présent.

Le corps obtenu, après essorage, est séché à l'air, il est exempt d'ammonium et titre As_2O_5 : 38,1% et CoO : 37,4% ; il correspond bien à la formule : $3 \text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

En présence d'acide sulfurique, la perte de poids est négligeable, d'autre part, nous avons constaté qu'après un séjour prolongé à l'étuve à 100°C , elle ne dépassait pas 0,3%. Ce sel est donc obtenu assez sec.

Il cristallise en fines aiguilles, groupées au début en éventails, de couleur rose. Il n'est pas hydrolysable, il peut être lavé.

Nous avons déterminé sa solubilité en mettant 500 mg. de sel dans 50 cm^3 d'eau et en dosant la quantité passée en solution. Elle atteint 250 mg. de sel par litre d'eau.

Son spectre de rayons X figure sur la planche 2.

ARSENIATES DE NICKEL

Pour les arséniates de nickel, les préparations réalisées à partir de carbonate ont d'abord séjourné au bain-marie pour permettre une attaque sommaire du carbonate et éviter une surpression dans les flacons.

- Biarséniate mononickeleux pentahydraté :



Ce sel est l'arséniate le plus acide.

On met en suspension 8 g. de carbonate de nickel dans 100 cm³ d'acide arsénique à 70% d'As₂O₅. La préparation est soumise à l'agitation à 60°C pendant une semaine.

Le sel cristallise sous forme de tablettes allongées, jaune d'or. Il est difficile à sécher ; sa composition est la suivante : 73,55% d'As₂O₅ et 9,83% de NiO, ce qui donne une teneur en eau supérieure à 5 H₂O (presque 6), l'excès s'élimine par chauffage à 100°C ou en présence d'acide sulfurique, c'est l'eau d'humidité et le sel correspond bien à la formule NiO.2As₂O₅.5H₂O. Il est hygroscopique, on le conserve à l'abri de l'air, il s'hydrolyse facilement. Il agit sur la lumière polarisée. Son spectre de rayons X (pl.2) est plus net que celui du biarséniate de cobalt auquel il ressemble beaucoup.

- Orthoarséniate mononickeleux monohydraté :

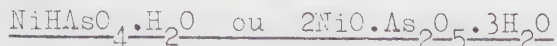


On le prépare par agitation, pendant 10 jours, d'un mélange de 9 g. de carbonate de nickel et de 40 cm³ d'une solution d'acide arsénique à 70% ; après filtration, on obtient un composé bien cristallisé, difficile à sécher, titrant 64,5% d'As₂O₅ et 19,25% de NiO, soit, par différence un peu plus de 3 molécules d'eau. La dessiccation à 100°C entraîne une perte de poids correspondant à l'eau d'humidité et donne l'arséniate NiO.As₂O₅.3 H₂O.

Il se présente en aiguilles (pl.1), se groupant parfois en dendrites, agissant sur la lumière polarisée.

Il s'hydrolyse facilement, on ne peut pas le laver. Son spectre de rayons X est très net (pl.2).

- Orthoarséniate binickeleux monohydraté :



Dans 70 cm³ d'une solution à 25% d'As₂O₅, on ajoute 12 g. de carbonate de nickel. Après un ou deux mois d'agitation, il se forme un corps dont le rapport moléculaire NiO/As₂O₅ est égal à 2, mais le sel n'est pas cristallisé.

Pour l'avoir à l'état cristallisé, on opère de la façon suivante :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on met en suspension 15 g. de carbonate de nickel dans une solution d'acide arsénique titrant 25% de As₂O₅ (35 cm³ d'acide à 70% (d=2) et 130 cm³ d'eau).

On porte l'ensemble à une température voisine de l'ébullition à l'aide d'un chauffe ballon. Après une semaine, l'arséniate cristallise en petits bâtonnets (planche 1) de couleur verte. On agite ensuite la préparation pour l'homogénéiser, on filtre le produit et on le sèche sur plaque poreuse. Il est difficile de l'obtenir parfaitement sec, il reste toujours imprégné d'humidité.

Ce composé ne s'hydrolyse en arséniate trinickeleux que lentement, ce qui permet de le laver sommairement.

L'analyse indique des teneurs de 53,7% en As₂O₅ et de 31,6% en NiO ; ce qui correspond à une teneur en eau supérieure à 3 H₂O ; l'excès peut être éliminé à 100°C.

Le spectre de rayons X est assez net (pl.2).

- Orthoarséniate trinickeleux octohydraté :



Ce sel existe à l'état naturel, c'est l'annabergite.

Sa préparation directe par action de l'acide arsénique sur du carbonate de nickel conduit difficilement à un produit cristallisé.

Nous avons essayé de l'obtenir à partir d'hydroxyde de nickel que nous avons préparé. Nous avons soumis à l'agitation durant un mois, une préparation composée de 80 cm³ de solution d'acide arsénique à 3% et de 5 g. d'hydroxyde. Il se forme des cristaux répondant à la formule :
 $3 \text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Toutefois, nous retiendrons essentiellement la préparation par double décomposition de DUCRU, décrite précédemment, en partant d'une solution de 20 g. de chlorure de nickel dans 700 cm³ de chlorure d'ammonium à 5% qu'on précipite par la quantité calculée d'arséniate d'ammonium contenant 4,2 g. d'arsenic.

On obtient un arséniate cristallisé en petites aiguilles vert pâle titrant 38,9% d'As₂O₅ et 36,4% de NiO, correspondant à la formule $3 \text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Il présente de nombreuses analogies avec l'arséniate tricobalteux.

Il n'est pas hydrolysable. Sa solubilité dans l'eau est assez faible : 220 mg. par litre. On peut donc le laver et le sécher facilement à l'air. Il retient peu d'humidité.

Son spectre de rayons X est reproduit sur la planche 2.



$\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ milieu As_2O_5 concentré.	$2\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ milieu As_2O_5 dilué.
---	---	---

$3\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Micromètre $G = 80$
---	------------------------

$2\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ milieu As_2O_5 concentré.	$2\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ milieu As_2O_5 dilué.	$3\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
$\text{NiO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$3\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Micromètre $G = 180$
---	-------------------------

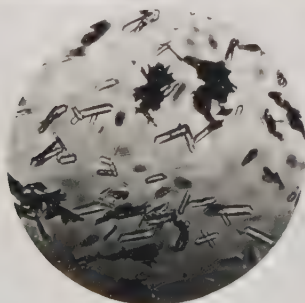
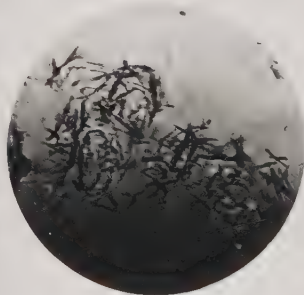
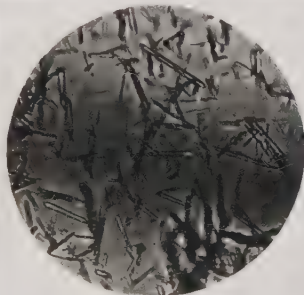
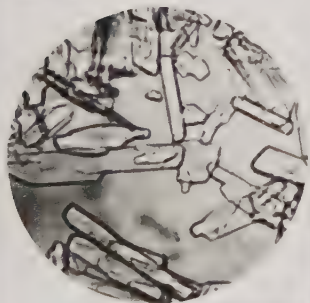
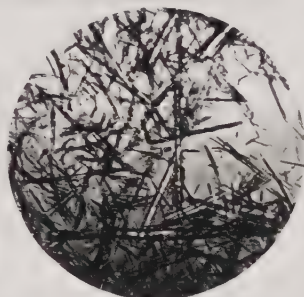
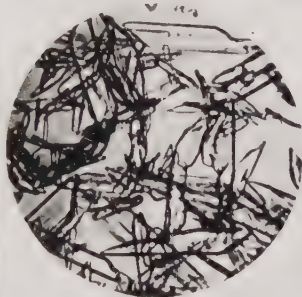
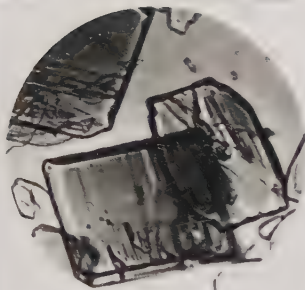
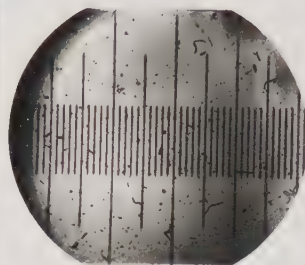
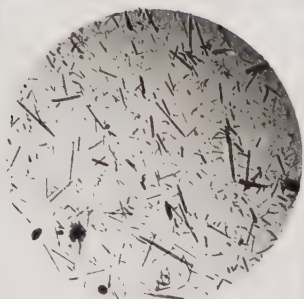
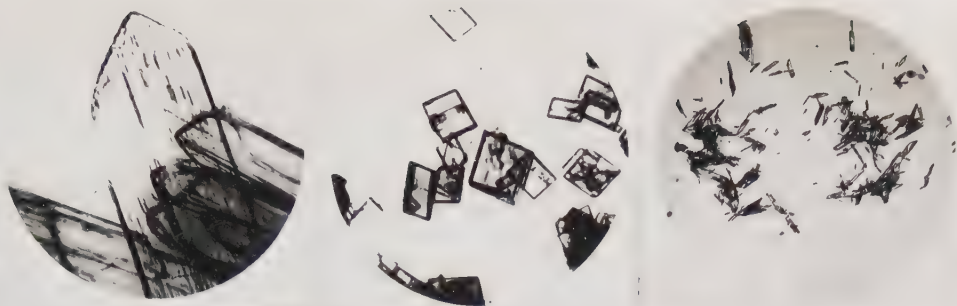


PLANCHE 1

- 1 $\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 2 $2\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (milieu As_2O_5 dilué)
- 3 $2\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (milieu As_2O_5 concentré)
- 4 $3\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 5 $\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$
- 6 $6\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$
- 7 $\text{NiO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 8 $\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 9 $2\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 10 $3\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- 11 $6\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$

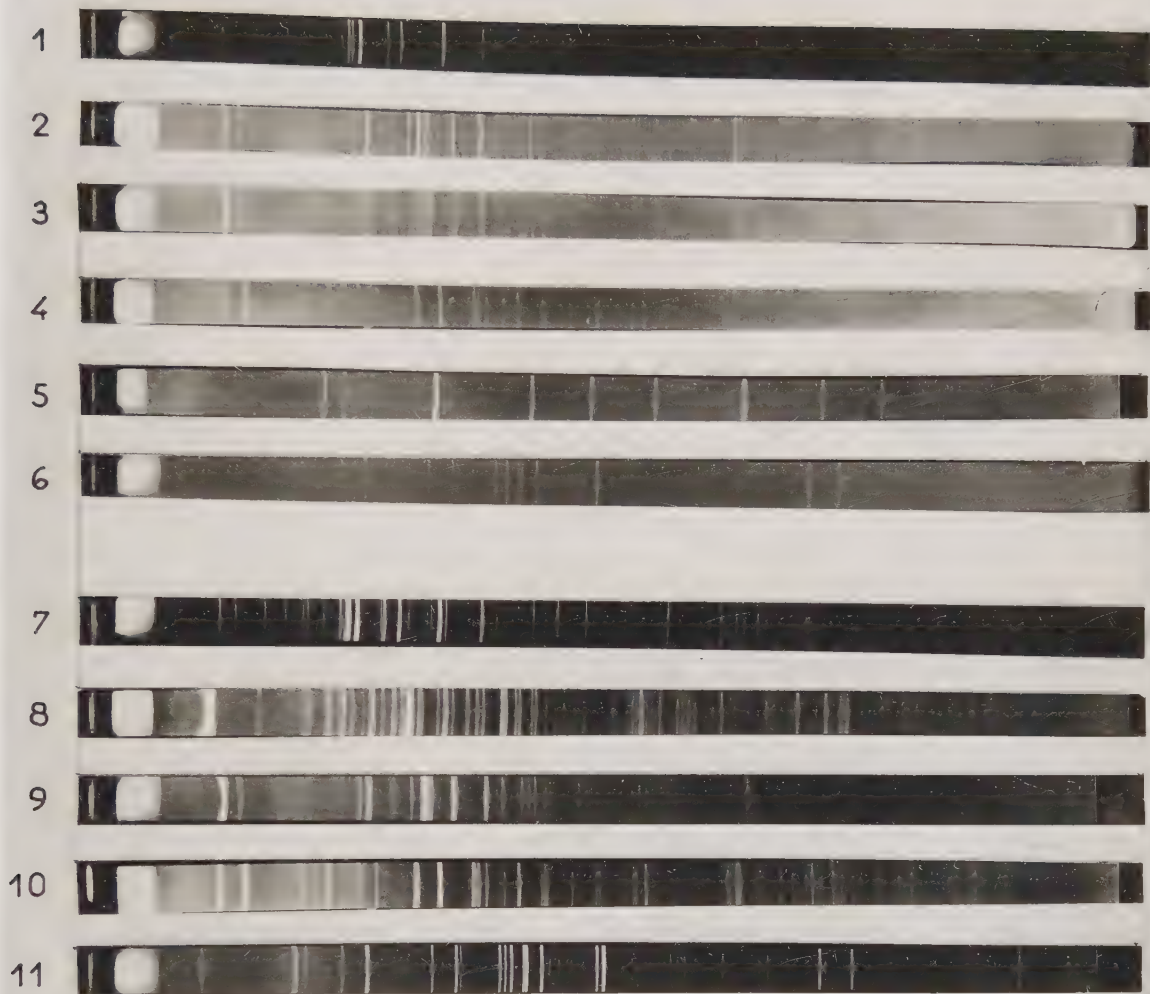


PLANCHE 2

C H A P T R E V

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ARSENIATES CARACTERISES

Pour étudier l'action de la chaleur sur les arséniates que nous avons préparés, nous avons adopté deux méthodes :

- La thermogravimétrie qui permet de caractériser les différents hydrates et arsénates anhydres pouvant exister.
- La pyrogénéation sous vide qui complète les résultats précédents et que nous avons utilisée pour isoler les sels.

Ce travail a permis de préciser les différents états d'hydratation de ces composés et de passer par pyrolyse du sel le plus acide aux sels basiques. Nous avons ainsi pu obtenir des arséniates non caractérisés lors de l'établissement des diagrammes.

METHODES OPERATOIRES

Thermogravimétrie

La méthode thermogravimétrique convient pour mettre en évidence les états d'hydratation des arsénates de cobalt ou de nickel, comme l'ont montré les essais réalisés précédemment (H. GUERIN, M. BASTICK 1959) et pour caractériser à partir du sel le plus acide les arsénates susceptibles d'exister.

Les conditions opératoires : vitesse de chauffe, masse de l'échantillon, dimensions et forme du creuset ont une influence sur l'allure

des courbes et surtout sur les températures de transition. Nous avons donc choisi des conditions aussi reproductibles que possible.

L'échantillon, 700 mg. est chauffé progressivement à une vitesse de 60°/h.

Sur les graphiques, on porte, en fonction de la température le nombre des molécules d'eau associées à une molécule d'arséniate anhydre.

Sur les courbes obtenues par pyrolyse du sel le plus acide, la perte de poids en fonction de la température correspond tout d'abord à un départ d'eau en dessous de 500°C, puis à un départ d'As₂O₅.

Pyrogénéation sous vide : obtention des composés

On suit la perte de poids de l'échantillon que l'on porte, par paliers, à des températures croissantes. La fin d'un palier correspond au moment où le poids de l'échantillon demeure constant.

L'appareil utilisé (fig. 7) est essentiellement composé d'un tube en silice, fermé à une extrémité et relié à une trompe à mercure du type Sprengel au moyen d'un rôdage lubrifié à la graisse de silicone. Il comporte également un ballon contenant de l'anhydride phosphorique pour fixer l'eau de deshydratation et un tube manométrique pour contrôler la pression.

La nacelle en silice contenant le sel est placée dans la zone de chauffe homogène du four dont la température est stabilisée par un régulateur automatique, la soudure du thermocouple chromel-alumel étant maintenue au niveau de la nacelle entre le tube et la paroi du four.

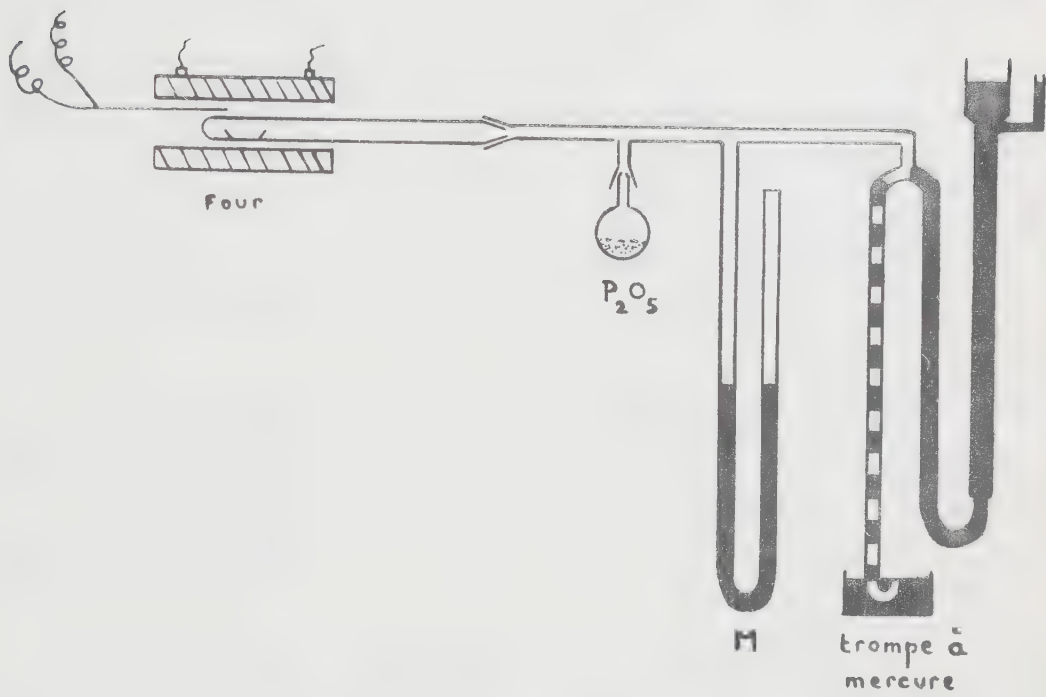


Fig.7

DESHYDRATATION

Deshydratation des arséniates de cobalt

Biaarséniate monocobalteux pentahydraté : $\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Les différentes courbes de deshydratation obtenues à la thermobalance sont semblables à celle de la fig. 8 . Elles indiquent une perte totale supérieure à 5 molécules d'eau, l'excès dû à l'humidité du sel est éliminé à 100°C. Ce qui confirme l'existence d'un hydrate à 5 molécules d'eau : $\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, qui se décompose, dans nos conditions opératoires, à une température de l'ordre de 150°C.

Un point singulier observé sur toutes les courbes correspond à un hydrate intermédiaire à une molécule d'eau : $\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La deshydratation du sel est totale à 200°C. On obtient alors le composé $\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$.

Ces résultats sont confirmés par ceux obtenus par la deshydratation sous vide. Chauffé sous vide, le composé $\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ perd 4 molécules d'eau entre 100°C et 200°C (perte de poids : 12,5%, théoriquement : 12%) sans que l'on puisse caractériser d'hydrate intermédiaire. Il ne perd la cinquième et dernière molécule d'eau qu'entre 300°C et 400°C (perte de poids de 15%, théoriquement 14,4%), il donne le sel anhydre : $\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$.

Puis au-delà, il commence à se décomposer en métaarséniate $\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$.

L'étude de la pyrolyse sera décrite ultérieurement.

Orthoarséniate bicobalteux monohydraté

$\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $2 \text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

La courbe thermogravimétrique (fig. 9 correspondant à

l'échantillon a (sel obtenu en milieu acide arsénique dilué), ne présente aucune perte de poids jusqu'à 200°C, ce qui indique que l'humidité de ce sel est négligeable comme nous l'avons déjà dit. Au voisinage de 250°C, on observe un brusque départ d'eau correspondant à trois molécules sans que l'on puisse caractériser d'hydrate intermédiaire, ceci confirme l'existence du composé : $2 \text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Puis, on obtient le pyroarséniate anhydre : $2 \text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ ou $\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

Par deshydratation sous vide des mêmes cristaux, on obtient des résultats semblables : perte de trois molécules d'eau entre 150°C et 300°C conduisant au pyroarséniate. Il faut atteindre 750°C pour que ce sel commence à se décomposer.

La courbe thermogravimétrique correspondant à l'échantillon "b" est moins nette que la précédente, ce qui confirme que les cristaux, précipités dans une solution concentrée en As_2O_5 , sont moins purs que les premiers.

La deshydratation est totale à 300°C et la composition du résidu correspond également à celle du pyroarséniate.

Orthoarséniate tricobalteux octohydraté :



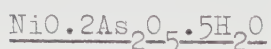
Ce composé préalablement séché à l'air subit par calcination au bec Bunsen une perte de poids de 24% correspondant à $8\text{H}_2\text{O}$. L'analyse du résidu indique une teneur de 50,6% en As_2O_5 et 50% en CoO ($p=3$)

La courbe de deshydratation à la thermobalance (fig.10) confirme que cet hydrate ne retient pas d'humidité en excès. Les huit molécules d'eau sont éliminées progressivement entre 120°C et 400°C. Un changement de pente à une température voisine de 200°C peut indiquer

l'existence d'un autre hydrate : $3 \text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A 400°C , toute l'eau est éliminée et l'on obtient un composé anhydre de formule $3\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$.

Déshydratation des arséniates de nickel

Biarséniate mononickелеux pentahydraté



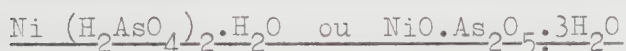
La courbe thermogravimétrique est beaucoup moins nette que celle du biarséniate monocobalteux; il est difficile de distinguer l'eau d'humidité de l'eau de constitution, elles sont éliminées simultanément. On peut penser qu'il existe un pentahydrate $\text{NiO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ homologue de $\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Le sel est totalement déshydraté à 220°C environ, on obtient alors un composé jaune sale : $\text{NiO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$, dont la stabilité à plus haute température est étudiée dans la suite de cet exposé.

Un peu au-dessous de 200°C , un accident sur la courbe correspond au monohydrate $\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

La déshydratation par chauffage sous vide a conduit aux mêmes résultats.

Orthoarséniate mononickелеux monohydraté



La courbe thermogravimétrique tracée dans les conditions habituelles présente un certain nombre de points singuliers. Le phénomène de déshydratation est difficilement interprétable, aussi avons-nous procédé à une pyrolyse moins rapide. La courbe de la figure 11 a été obtenue avec une vitesse de chauffe de 30°C par heure.

Il n'y a pas de palier net correspondant à l'hydrate :

$\text{Ni} (\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ qui commence à se décomposer à basse température avant que l'humidité ne soit complètement éliminée.

Au contraire, au-dessus de 170°C , la courbe met nettement en évidence l'orthoarséniate $\text{Ni} (\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ ou $\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Après la perte d'une nouvelle molécule d'eau de constitution entre 200°C et 250°C , un autre palier caractérise le pyroarséniate acide : $\text{NiH}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ou $\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Enfin, le sel est totalement anhydre à 350°C et l'on est en présence du métaarséniate $\text{Ni} (\text{AsO}_3)_2$ ou $\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$.

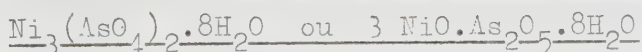
Orthoarséniate binickeleux monohydraté



Après élimination dès 40°C de l'eau d'humidité, on observe sur la courbe thermogravimétrique un palier net. Il confirme l'existence d'un hydrate $2\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stable dans nos conditions opératoires jusqu'à une température de l'ordre de 300°C . Les trois molécules d'eau sont alors éliminées sans qu'il soit possible de déceler sur la courbe un point singulier caractéristique d'un autre hydrate. A 400°C , la déshydratation est totale, on est en présence du pyroarséniate anhydre : $2\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ ou $\text{Ni}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

L'étude de la déshydratation par chauffage sous vide a donné des résultats semblables et conduit aussi au pyroarséniate : $2\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$.

Orthoarséniate trinickeleux octohydraté :



La courbe thermogravimétrique (fig.10) montre qu'il s'agit

d'un sel à 8 molécules d'eau qui, dès 200°C, se déshydrate rapidement. La déshydratation dans nos conditions opératoires, n'est totale qu'au-dessus de 400°C. On obtient alors l'orthoarséniat trinickel anhydre : $3 \text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$. Un changement de pente permet de présumer de l'existence d'un hydrate à deux molécules d'eau comme dans le cas de l'arséniat tricobalt.

Par calcination du sel au bec Bunsen, nous avons également constaté une perte de 8 molécules d'eau.

ESSAIS DE PYROLYSE

La pyrolyse fractionnée de l'arséniat le plus acide permet d'identifier les principaux arsénates d'un métal (H. GUERIN 1937, H. GUERIN, J. MASSON 1955, H. GUERIN, M. BASTICK 1959).

Il convient d'insister sur le fait que les seuils de décomposition n'ont rien d'absolu et dépendent des conditions opératoires en particulier de la vitesse de chauffe.

La méthode a été appliquée aux arsénates de cobalt et de nickel.

Arsénates de cobalt

Le biarséniat monocobalt : $\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a été pyrolysé à la thermobalance et sous vide selon les méthodes précédemment décrites.

-Pyrolyse à la thermobalance, à la pression atmosphérique.

-Essais de sondage.

Au moyen d'une thermobalance Chevenard, nous avons suivi la perte de poids d'un échantillon de 350 mg. de biarséniat monocobalteux qui était chauffé progressivement avec une vitesse de 60°C/h jusqu'à 1000°C.

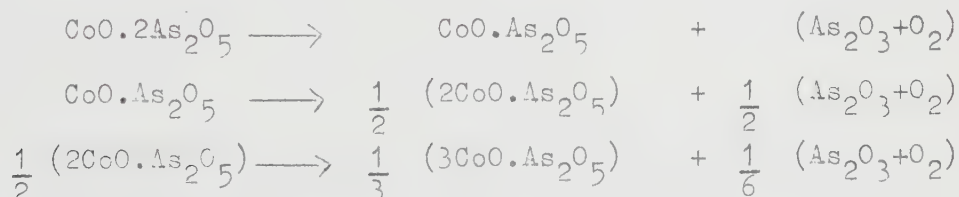
Une des courbes obtenues est présentée sur la figure 12.

La déshydratation du biarséniat monocobalteux est totale à 300°C, conduisant au sel anhydre $\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$.

Celui-ci se décompose à plus haute température (600°C) avec formation du métaarséniat : $\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ stable lui-même jusqu'à 800°C. On obtient ensuite le pyroarséniat $2 \text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ qui à son tour, vers 950°C donne l'orthoarséniat tricobalteux $3 \text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$.

Il faut atteindre 1000°C pour que l'orthoarséniat tricobalteux se transforme en arséniat hexacobalteux $6 \text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$. L'existence de ce sel a été également signalé par J-B. TAYLOR et R-D. HEIDING (1958).

Ainsi que l'on peut le constater sur la courbe, pour une masse déterminée de CoO les pertes d' As_2O_5 sont de plus en plus faibles lorsqu'on passe d'un sel au suivant. En effet, les réactions successives sont représentées par le schéma :



Cette observation est également valable pour les arsénates de nickel.

-Pyrolyse sous vide.

La thermogravimétrie donne une simple indication des zones de stabilité des arséniates anhydres, aussi, nous a-t-il paru intéressant de procéder à une pyrolyse sous vide pour préciser ces données et isoler différents sels.

Le biarséniate monocobalteux est préalablement déshydraté vers 400°C. A 500°C, il se transforme en un composé de couleur rose, caractérisé par un rapport molaire $\text{CoO}/\text{As}_2\text{O}_5$ voisin de 1. C'est le métaarséniate qui n'est stable que dans un domaine très restreint de température, aussi, est-il difficile de l'isoler à l'état pur. Son spectre (planche 2) est caractéristique.

Nous avons essayé de le réhydrater pour obtenir l'orthoarséniate monocobalteux, qui n'avait pas été caractérisé lors de l'étude du diagramme, nous n'y sommes pas parvenus (peut-être aurait-il fallu opérer sous des tensions de vapeur plus faibles).

A 600°C, le métaarséniate se décompose avec formation de pyroarséniate violet.

A 750°C, le pyroarséniate se transforme en orthoarséniate tricobalteux stable jusqu'à 850°C.

A plus haute température, on obtient un composé défini bleu ardoise de rapport $\text{CoO}/\text{As}_2\text{O}_5$ voisin de 6 ; c'est l'arséniate hexacobalteux dont le spectre de rayons X est assez net (planche 2) et qui se décompose au-dessus de 1000°C, en oxyde.

Les deux méthodes conduisent à des résultats concordants. Les températures de décomposition à la thermobalance, qui sont fonction de la vitesse de chauffe, sont supérieures à celles observées en opérant sous vide. C'est ainsi que par thermogravimétrie l'arséniate hexacobalteux ne s'obtient qu'à 1000°C.

Arséniates de nickel

La pyrolyse du biarséniate de nickel a également fait l'objet d'une étude qu'il est intéressant de comparer à la précédente.

-Pyrolyse à la thermobalance, à la pression atmosphérique

La courbe thermogravimétrique (fig.13) obtenue au cours de cette pyrolyse est analogue à celle du biarséniate monocobalteux. Les paliers sont toutefois moins nets, en particulier, celui qui correspond au biarséniate : $\text{NiO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$. Il est difficile d'obtenir un sel de départ très pur, celui-ci renferme toujours un excès d'anhydride arsénique qui n'est éliminé que lentement.

Obtention de l'arséniat hexanickel

L'arséniat hexanickel n'avait pas été caractérisé lors de la pyrolyse, sous vide, des arsénates de nickel (H. GUERIN et J. MASSON 1955).

J-B. TAYLOR et R-D. HEIDING l'ont obtenu en 1958 par pyrolyse à l'air, à 1000°C , de l'arséniat trinickel.

Nous nous sommes proposé de reprendre cette préparation afin de conclure sur l'existence de ce nouveau composé et d'expliquer les difficultés rencontrées.

Dans un premier essai, un échantillon de 1 g. d'arséniat trinickel a été porté, à l'air, à une température de 1000°C . Après trois jours, la perte de poids était voisine de la perte théorique 43,4%.

Nous avons poursuivi cette pyrolyse à une température constante de 1000°C. Si nous étions alors en présence de l'arséniate hexanickelux pur, stable dans nos conditions opératoires, ainsi que nous étions autorisé à le penser, le poids de l'échantillon ne devait pas varier. Or, nous avons observé une perte de poids de plus en plus grande, 56,5% après trois semaines.

Cependant, dans un nouvel essai, nous avons refroidi l'échantillon dès que la perte de poids était de 44%, c'est-à-dire après trois jours. Le produit ainsi obtenu correspond à un rapport molaire : $\text{NiO}/\text{As}_2\text{O}_5 = 6,1$; son spectre de rayons X (planche 2) est net, différent de celui de l'arséniate trinickelux et analogue à celui de l'arséniate hexacobalteux.

Ce sel d'un vert franc n'est autre que l'arséniate hexanickelux : $6 \text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$. Toutefois, son domaine de stabilité semble très limité, il est décomposé par une calcination prolongée à une température de l'ordre de 1000°C. On comprend dès lors qu'il n'ait pas été mis en évidence dans l'étude pyrolytique de 1955, dont les paliers de température étaient peut-être trop espacés.

-Pyrolyse sous vide.

Par pyrolyse sous vide, le biarséniate de nickel se déshydrate à 400°C en donnant un produit jaune sale : $\text{NiO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$.

A 550°C, il se transforme en métaarséniate jaune clair : $\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ stable jusqu'à 650°C.

Au-dessus de cette température apparaît le pyroarséniate, ocre : $2 \text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$. Par réhydratation, H. GUERIN et J. MASSON (1955) ont obtenu un bihydrate $\text{NiH AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cependant, l'étude du diagramme n'a permis de caractériser que le monohydrate.

A 750°C, le pyroarséniate se décompose, sous vide, avec formation d'orthoarséniate trinickeleux jaune vert $3 \text{ NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$, stable jusqu'à 850°C.

Les essais de pyrolyse conduisent pour les arséniates de cobalt et de nickel, à des sels analogues. Les seuils de stabilité sont sensiblement les mêmes. Toutefois, les arséniates de nickel se décomposent à des températures légèrement supérieures et ils paraissent un peu plus stables que leurs homologues.

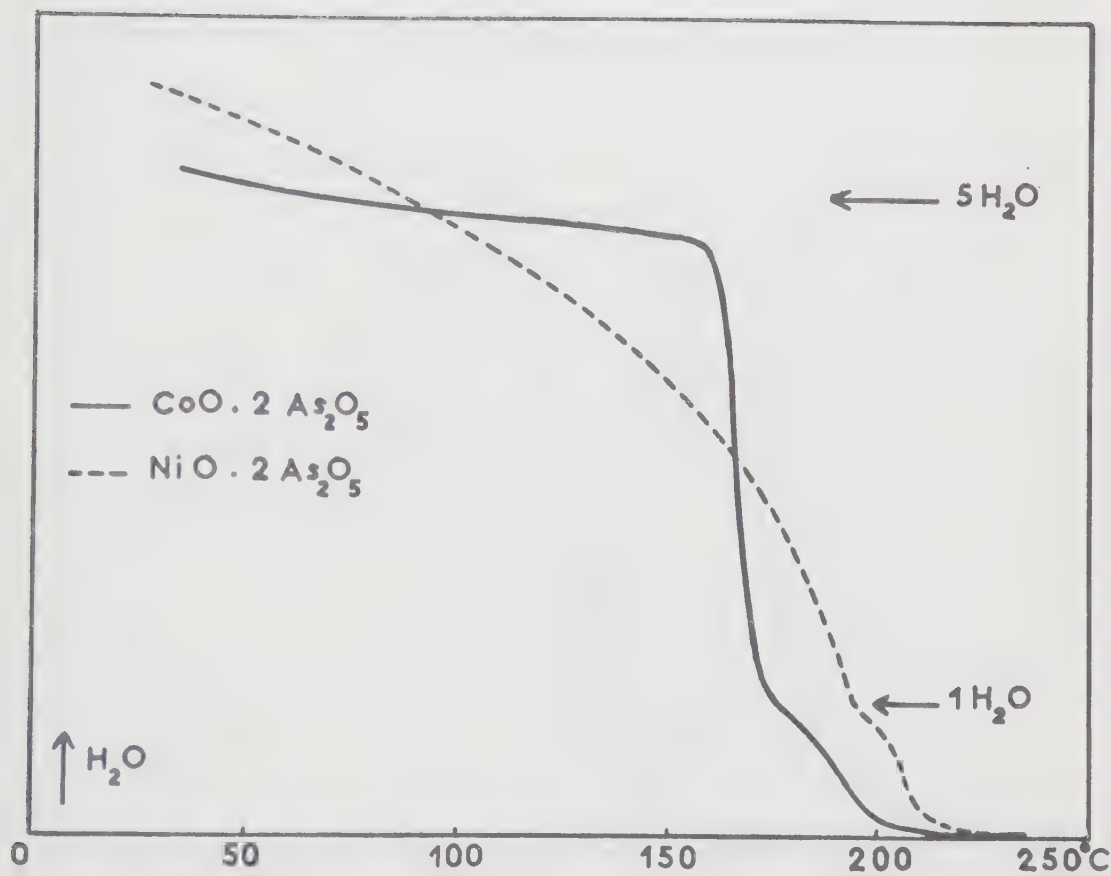


Fig. 8

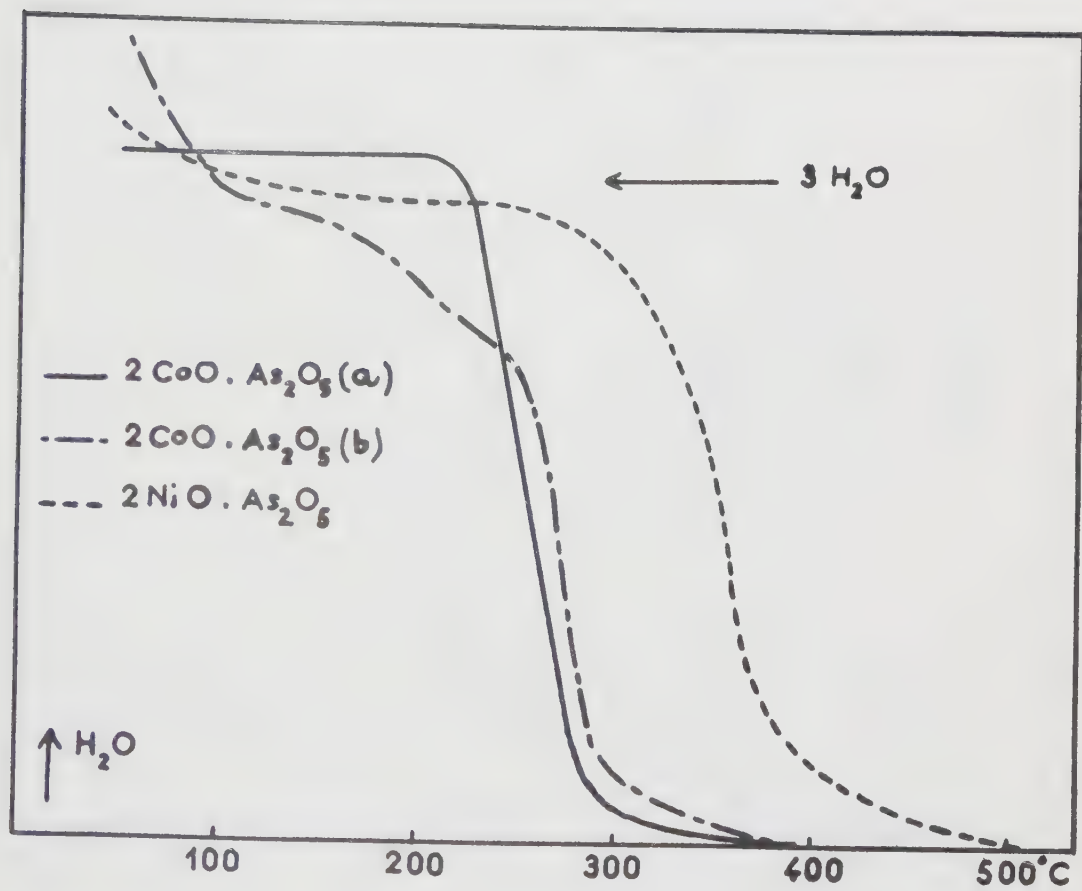


Fig.9

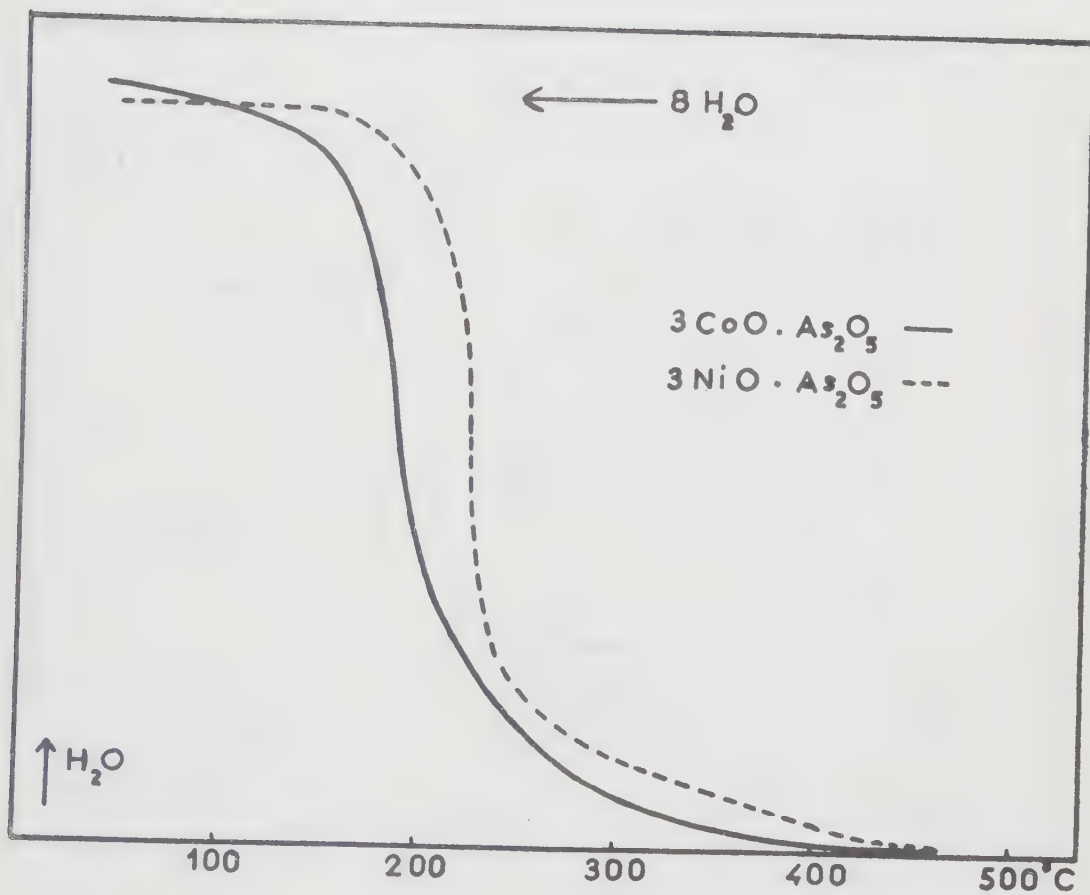


Fig. 10

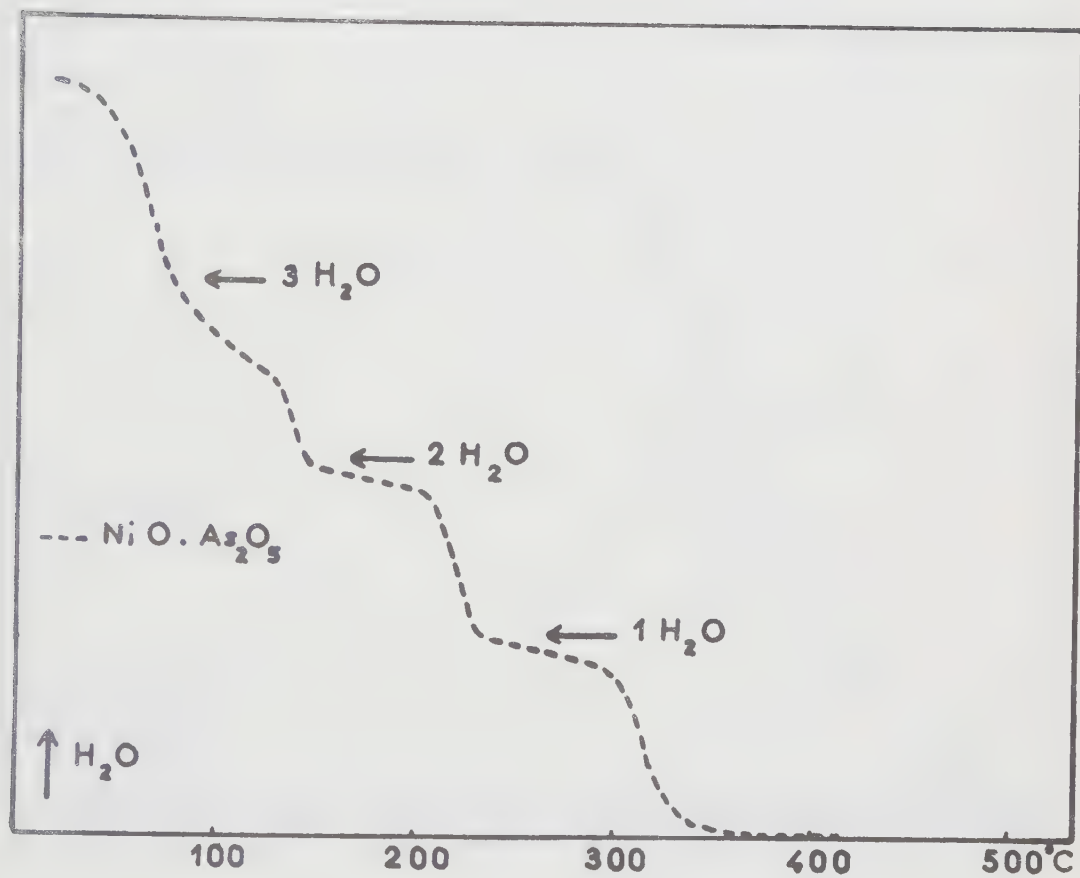


Fig. 11

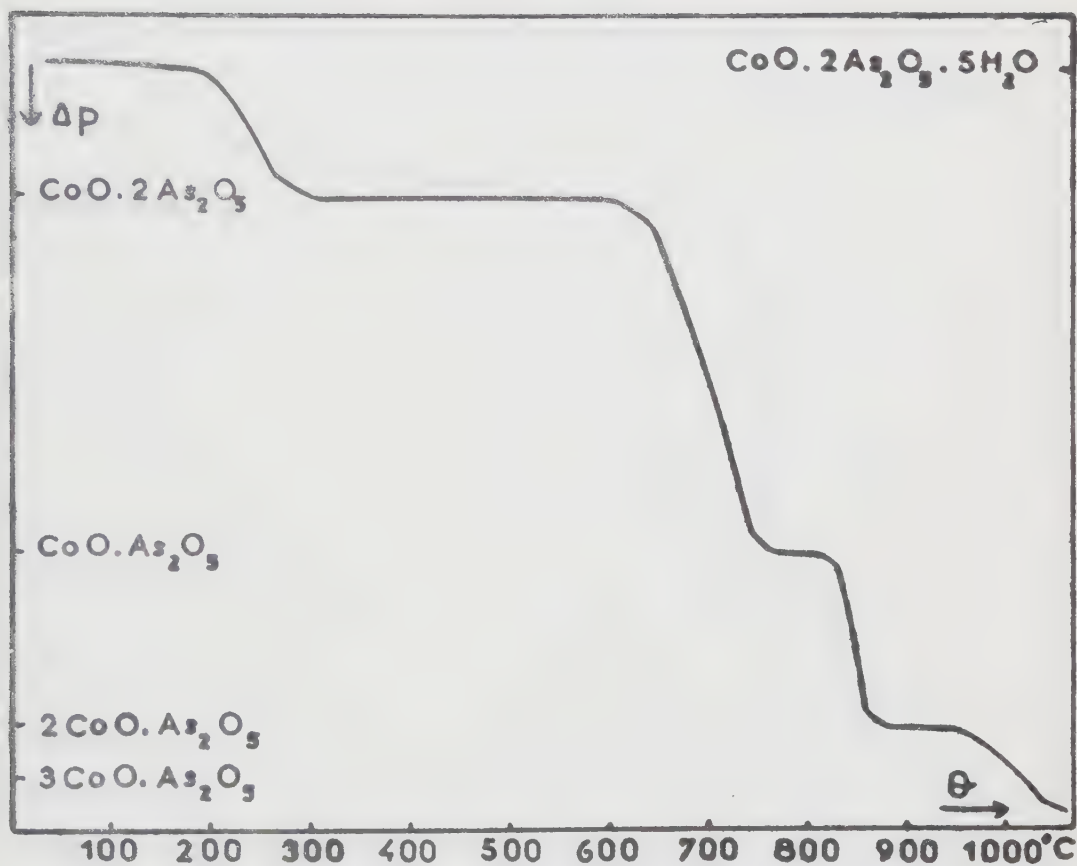


Fig. 12

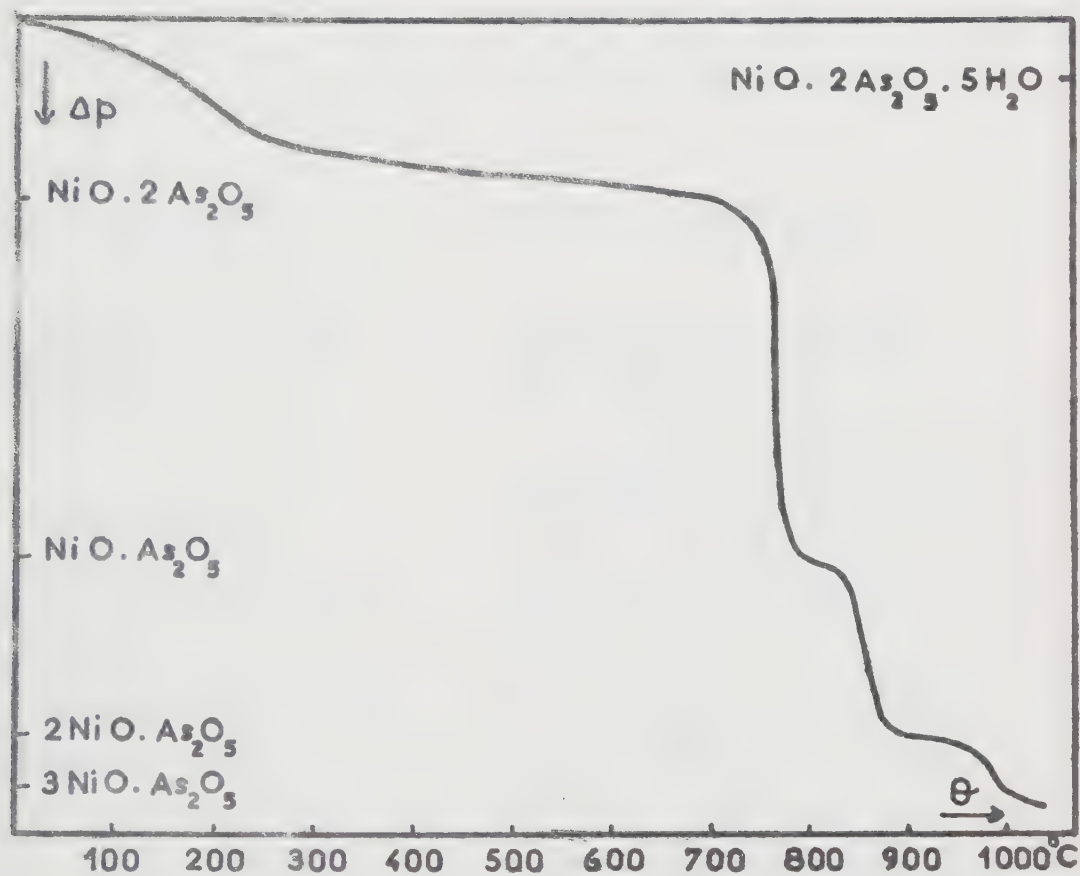


Fig.13

CONCLUSIONS

-:-:-:-:-

L'étude systématique des diagrammes d'équilibre des arséniates de cobalt et de nickel, nous a permis de caractériser les sels qui figurent dans le tableau suivant :

Système $\text{CoO}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

Biarséniate monocobalteux
pentahydraté -
 $\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Orthoarséniate bicobalteux
monohydraté -
 $\text{Co}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Orthoarséniate tricobalteux
octohydraté -
 $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Système $\text{NiO}-\text{As}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$

Biarséniate mononickeux
pentahydraté -
 $\text{NiO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Orthoarséniate mononickeux
monohydraté -
 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Orthoarséniate binickeux
monohydraté -
 $\text{Ni}_2\text{HAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Orthoarséniate trinickeux
octohydraté -
 $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

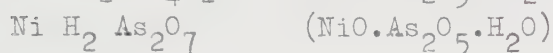
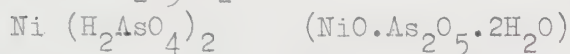
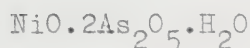
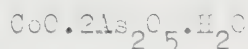
On remarquera l'absence dans le premier système de l'orthoarséniate monocobalteux.

Par contre, le biarséniate monocobalteux, inconnu jusqu'ici, a été isolé.

De nouveaux hydrates de sels connus ont été identifiés, tels les orthoarséniates bicobalteux et binickeux monohydratés.

Nous avons pu préparer tous ces sels, étudier leurs propriétés, procéder à leur hydrolyse et déterminer dans certains cas leur solubilité.

La déshydratation de ces différents sels a été étudiée par thermogravimétrie. Nous avons ainsi mis en évidence l'existence de nouveaux composés et précisé leurs degrés d'hydratation.



La déshydratation complète et la pyrolyse fractionnée nous ont permis d'identifier les composés anhydres suivants :

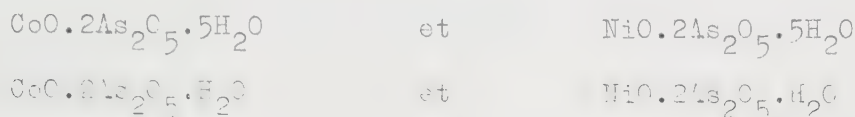
Les biarséniates	$\text{CoO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$	et	$\text{NiO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$
Les métaarséniates	$\text{Co As}_2\text{O}_6$	et	$\text{Ni As}_2\text{O}_6$
Les pyroarséniates	$\text{Co}_2\text{As}_2\text{O}_7$	et	$\text{Ni}_2\text{As}_2\text{O}_7$
Les orthoarséniates	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$	et	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$
Les arséniates hexacobalteux et hexanickeleux	$6\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$	et	$6\text{NiO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$

Le métaarséniate de cobalt, ainsi que les hexaarséniates de cobalt et de nickel n'ont pu être isolés que par cette méthode.

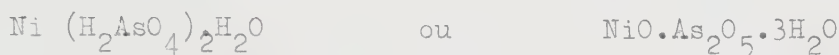
Dans ce travail, nous n'avons pas caractérisé les arséniates de formules : $5 \text{MO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_5$ et $4 \text{MO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ signalés dans la littérature.

Les résultats ainsi obtenus sur les arséniates de cobalt et de nickel, peuvent être mis en parallèle.

- Les b~~is~~arsénates monométalliques pentahydratés et monohydratés existent dans les deux familles, ce sont les arsénates les plus acides que nous connaissons :



- L'orthoarséniate mononickeleux a été identifié lors de l'établissement du diagramme d'équilibre :



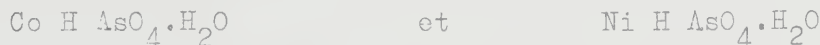
deux sels lui correspondent :



Le métaarséniate de cobalt a été obtenu par pyrolyse, mais il ne semble pas exister d'orthoarséniate monocobalteux qu'il nous a été impossible de mettre en évidence, lors de l'étude du diagramme d'équilibre.

Ceci constitue une différence avec les arsénates de nickel.

- Les orthoarsénates bicobalteux et binickeleux monohydratés :



existent dans les deux familles.

- Les arsénates tricobalteux et trinickeleux :



sont très semblables, tant par leur forme cristalline que par leur comportement sous l'action de la chaleur.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique permettent de penser que pour ces deux sels, il existe également un hydrate à $2\text{H}_2\text{O}$.

Dans l'ensemble, les arséniates de nickel sont plus stables que les arséniates de cobalt et se décomposent à des températures légèrement supérieures.

Malgré quelques différences, ce travail permet de conclure à une grande analogie entre les arséniates de cobalt et de nickel, conséquence logique de la position de ces éléments dans la classification périodique.

B I B L I O G R A P H I E

=====

- M-J. BURGHELLE Bull. Soc.Chim. 1935 p.168
- B. CHARLES-MESSANCE et A-M. WOERTH Bull. Soc. Chim. 1962 p.57
- A. COLORIANO C.R. 103, 273-275 (1886)
- O. DUCRU Ann. Chim. Phys. (7), 22, 160-238 (1901)
- F. EPHRAIM et C. ROSSETI Hel. Chem.Acta 12, 1025-1033 (1929)
- P. FLEURY J. Pharm. Chim. 1920, (7), 21 p. 385
- H. GUERIN Thèse Doct. ès Sci. Phys. PARIS 1937 -
"Contribution à l'étude des arsénates alc. terreux"
- H. GUERIN et M. BASTICK Second Colloque Natio. des hautes températures
PARIS 1957
- H. GUERIN, M. BASTICK Bull. Soc. Chim. 1959 p. 77-80, 1959 p. 626-630
- H. GUERIN, M. BASTICK, J. MASSON, B. CHARLES-MESSANCE -
C.R. 250 p. 859-861 (1960)
- H. GUERIN, B. CHARLES-MESSANCE, C. DUC MAUGE Bul. Soc. Chim. 1959 p.121
- H. GUERIN, B. CHARLES-MESSANCE, C. DUC MAUGE C.R. 250 p.2216-2217 (1960)
- H. GUERIN, J. MASSON C.R. 241 p. 415-417 (1955)
- H. GUERIN, J. MASSON, A. ARTHUR Bul. Soc. Ch. 1957 p. 545-547
- C. LEFEVRE Ann. Chim. Phys. (6) 27, p. 5-62 (1892)
- L. MALAPRADE Bull. Soc. Chim. 1930 4ème série tome 47 p.405
- R. MAS Thèse doc. Ingénieur Docteur NANCY 1949
- L. SVANBERG J. Prakt Chem. 54, 187-190 (1851)
- J-B. TAYLOR et R-D. HEIDING Can. J. Chem. 36 p. 597-606 (1958)
- TOKUO ANDO et SOICHIRO MINAMI Bull. Osaka Ind. Research Inst. 3,44-49
(1952).

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté :

Définition et détermination de l'activité des catalyseurs.

Vu et approuvé

NANCY, le 30 janvier 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences de NANCY

M. ROUBAULT

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 31 janvier 1963

Le Recteur de l'Université de NANCY

Président du Conseil de l'Université

P. IMBS

